

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
À RIMOUSKI

COMPORTEMENT DES ORGANOÉTAIENS DANS LES ÉCOSYSTÈMES CÔTIERS
DES HAUTES LATITUDES
*ÉLABORATION D'UN MODÈLE QUANTITATIF APPLIQUÉ AU FJORD DU
SAGUENAY*

THÈSE

PRÉSENTÉE A
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Comme exigence partielle
du programme de doctorat en océanographie

PHILOSOPHIAE DOCTOR (OCÉANOGRAPHIE)

PAR

LIZA VIGLINO

FÉVRIER 2005

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

Le Directeur de Thèse

Pour commencer une thèse, il faut avoir un patron. Un patron, c'est un monsieur très, très fort qui me pose un problème et qui va m'aider à le résoudre.



La Recherche

Au début, c'est tellement compliqué, on n'y comprend rien.



THEOREME 1 - On a l'inégalité

$$\sum_{n \in G} \frac{|K_n|(|K_n|-1)}{h^2} \log \left(\frac{|K_n|-1}{h \cdot |K_n|} \right) + \frac{K-1}{h} \sum_{n \in G} \sum_{n' \in G} \log |n-n'| \\ \leq \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{2D}{h} \sum_{i=1}^h h(n_i) + \frac{D}{h} \left(1 + \frac{|G|}{2D} + \log \frac{h}{2}\right)$$

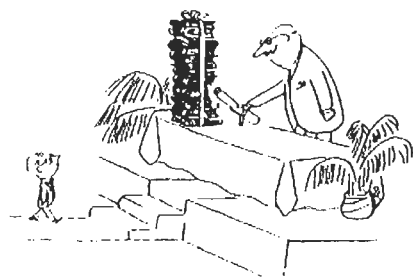
La Découverte

Des fois, c'est super, parce que je découvre des trucs que mon patron m'avait demandés. Evidemment, ça peut arriver à n'importe quelle heure, et mes parents ne sont pas toujours ravis.



La Soutenance

Quand j'aurai fini, il y aura une grande cérémonie avec plein de gens très, très forts (il y aura même d'autres patrons, c'est dire) et il y aura un vieux monsieur très, très important qui me dira que c'est très bien, mon petit, les chemins de la Recherche me sont glorieusement ouverts et je suis l'honneur de mes parents et l'orgueil de mon pays, et tout le baratin. Et après, il y aura un super goûter avec tous mes amis. Génial !



Extrait de "Le petit Nicolas en Thèse"

Dessins: J.J. Sempé, Formules: Y. Bugeaud - M. Mignotte - F. Normandin, Texte: G. Taviot

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes m'ont aidée et soutenue pendant ces années de doctorat. J'aimerais remercier plus particulièrement :

Mon directeur de thèse, le docteur Émilien Pelletier, qui a su me faire confiance pour la réalisation de ce projet. Un grand merci aussi pour ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien continu (moral et financier) tout au long de ce doctorat.

La Dr Jocelyne Pellerin, professeur-chercheur à l'ISMER, pour avoir accepté de présider le jury chargé d'évaluer cette thèse.

Le Dr Claude Rouleau, chercheur à l'Institut Maurice Lamontagne, pour avoir jugé ce travail.

Le Dr Simon C. Courtenay, Head, Environmental Science Section, Gulf Fisheries Centre et examinateur externe, pour avoir également jugé ce travail.

Je remercie également Ghyslain Canuel pour son aide précieuse au laboratoire, sa patience surtout devant notre chère et vieille TRAP afin que je puisse réaliser mes analyses.

Richard Saint-Louis pour ses précieux conseils en analyses et pour la rédaction.

Sylvie Lévesque pour sa disponibilité , sa bonne humeur.

À l'équipage du navire de recherche Alcide C. Horth pour leur assistance durant les campagnes d'échantillonnage sur le fjord du Saguenay, j'en garde de très bons souvenirs.

Merci à tous ceux qui ont su créer une ambiance de travail agréable et chaleureuse. Un merci tout particulier aux filles du « Little Social Club » (elles se reconnaîtront) pour leur soutien moral important à mes yeux tout au long de ce doctorat et avec lesquelles j'ai passé de très bons moments.

Un grand merci à trois personnes que je respecte beaucoup, Marie-Joe, Georgette et Josée pour m'avoir supporté et transmis assez d'énergie pour terminer ce doctorat.

Un immense merci à ma chère et tendre petite famille (Pierre et Maxime) pour son support, ses encouragements et surtout pour sa patience. Merci d'avoir attendu à mes côtés aussi longtemps la fin de ce doctorat, ma reconnaissance est sans borne.

Enfin, à ma famille au sens large (Laura, ma p'tite loulou pour son énergie sans limite, ma maman, mimi...) pour m'avoir aidé et encouragé dans ce travail.

RÉSUMÉ

Une interdiction totale et mondiale des peintures à base de tributylétain (TBT) est prévue en janvier 2008. Bien que cette interdiction ait pour but de supprimer tout nouvel apport de TBT dans l'environnement, les sites déjà contaminés demeurent actuellement une préoccupation environnementale majeure. Dans le compartiment sédimentaire, le TBT est dit très persistant et peut être remis en circulation dans la colonne d'eau. Ce souci environnemental est encore plus prononcé dans les régions arctiques et sub-arctiques puisque le processus de dégradation du TBT est fortement ralenti dans les milieux froids. Par conséquent, ces sites contaminés représentent une source potentiel de TBT à long terme pour l'écosystème aquatique. Bien que le TBT soit toxique à faibles concentrations et bien qu'il soit très persistant dans le sédiment, il n'existe encore aucune étude approfondie sur le TBT et ses produits de dégradation (DBT, MBT) décrivant et prévoyant leur distribution et leurs effets en milieu marin en général, et en milieu côtier froid en particulier. C'est dans une telle perspective que le fjord du Saguenay a été choisi pour une étude permettant de développer un nouveau modèle biogéochimique appliqué à la dynamique globale du TBT et de ses dérivés (DBT, MBT) dans les écosystèmes côtiers des milieux à partir de données obtenues au Saguenay afin d'en prévoir le comportement environnemental moyen terme.

La première étape a consisté à rassembler toutes les informations relatives aux comportements des butylétains dans l'environnement. Ces informations ont été ensuite synthétisées sous forme d'un schéma conceptuel illustrant les principaux compartiments d'un écosystème côtier et les principaux facteurs impliqués dans une modélisation des butylétains. L'étape suivante a été l'acquisition de données de terrain pour les différents compartiments du site choisi, le fjord du Saguenay. Les études menées dans ce fjord ont bien démontré la

présence ubiquiste des butylétains aussi bien dans la colonne d'eau, les organismes pélagiques et benthiques que dans les sédiments.

Dans la colonne d'eau, les concentrations en butylétains totaux (MBT + DBT + TBT) étaient statistiquement significativement plus élevées en surface (26 à 206 ng Sn L⁻¹) que dans les échantillons de fond (7 à 30 ng Sn L⁻¹). Le tributylétain (TBT) est toujours le composé minoritaire, que ce soit dans les eaux de surface (de 1 à 5%) ou dans la couche d'eau profonde (5 à 24%). Le dibutylétain (DBT) domine dans les deux masses d'eau avec des proportions d'environ 85 % pour la surface et de 34 à 90% au fond. Le monobutylétain (MBT) est présent dans toute la colonne d'eau avec des pourcentages fluctuant de 4 à 15% dans les eaux de surface et de 2 à 46% dans les eaux profondes. Les butylétains sont également présents dans tous les échantillons de seston. En surface, les concentrations des métabolites (DBT + MBT) sont plus élevées (25 à 59 ng Sn g⁻¹) que celles du TBT (10 et 20 ng Sn g⁻¹). Dans la couche de fond, le TBT est majoritaire dans le seston avec des concentrations similaires entre les stations d'environ 30 ng Sn g⁻¹. Les facteurs de bioconcentration qui représentent le rapport entre la concentration dans le seston et celle trouvée dans la colonne d'eau correspondante [ng Sn g⁻¹ poids humide]/[ng Sn mL⁻¹ d'eau] confirment que les niveaux de TBT dans l'eau sont suffisants pour produire une bioaccumulation des butylétains par étape au sein de la chaîne alimentaire.

Pour le compartiment biotique, les butylétains ont été détectés dans tous les organismes du réseau trophique dans une large gamme de concentrations allant de 7 à 1238 ng Sn g⁻¹ (poids sec) c'est à dire des niveaux de contamination exceptionnels que l'on ne retrouve habituellement que dans les aires côtières nordiques exposées à un trafic maritime intense. De plus, les résultats semblent indiquer que la bioaccumulation dans les organismes dépend de trois facteurs principaux: (1) le niveau de contamination actuel dans leur habitat, (2) la voie d'assimilation par contact direct avec l'eau ou par la nourriture, et (3) leur capacité à dégrader

le TBT et à éliminer les métabolites. La contamination était ubiquiste dans cet écosystème, avec des facteurs de bioaccumulation en TBT variant de 0,32 à 11, mais sans biomagnification importante entre les niveaux trophiques.

Enfin, dans les sédiments du fjord, les concentrations en butylétains totaux variaient de 6 à 288 ng Sn/g poids sec, soit des concentrations similaires à celles reportées pour les milieux côtiers contaminés et sujets à un fort trafic maritime. Dans chaque carotte sédimentaire, les profils de distribution des butylétains indiquaient clairement une persistance élevée du TBT, composé dominant par rapport aux autres espèces. Les conditions océanographiques particulières du fjord du Saguenay (basse température, sédiment anoxique, et faible taux d'échange des eaux profondes) combinées à un coefficient de partition eau-sédiment élevé ($K_{dobs} = 1,0 \times 10^4$ à $1,2 \times 10^4$ L/kg) et un faible flux de diffusion eau-sédiment ($J_1 = 13 \times 10^{-8}$ mol/m²/an) sont responsables de l'enfouissement et de la préservation/conservation du TBT dans cet écosystème marin. La demie-vie du TBT établie à partir d'une cinétique de premier ordre a été ainsi approximativement estimée à 87 ± 17 ans dans les sédiments profonds, impliquant une vitesse de dégradation beaucoup plus lente que celles déjà publiées.

Enfin, sur le plan écotoxicologique, les concentrations en TBT retrouvées dans les différents compartiments de l'écosystème peuvent causer des effets chroniques sur la reproduction de plusieurs organismes ou en affaiblissant leurs systèmes immunitaires. Un des effets les plus connus du TBT, l'Imposex, a été découvert chez le gastéropode, *Buccinum undatum*, de la baie des ! Ha! Ha!.

À partir du schéma conceptuel et de la série de données obtenues, nous avons développé un modèle simple de bilan de masse à l'état stationnaire (modèle quantitatif) décrivant la répartition actuelle et les transferts du TBT et du DBT dans les différents compartiments du fjord, et en première approche, celui de la baie des Ha ! Ha !. Bien que le TBT ait tendance à

se sorber préférentiellement sur le matériel particulaire en suspension, le compartiment dissous est le compartiment qui renferme la plus grande quantité de TBT soit 94,5% dans la couche de surface et 89% pour celle du fond tandis que le compartiment matière particulaire en suspension (MPS) représente 5,4% et 10,6%. Le seston contient 0,1% de TBT dans la couche de surface et 0,5% dans la couche d'eau profonde. En raison de la faible proportion de la quantité totale que représente le TBT accumulé par le seston, la dégradation de ce TBT contribuerait peu à la dépuración du système. La couche profonde renferme une quantité plus élevée de TBT que la couche de surface. La quantité retrouvée dans cette masse d'eau nous laisse supposer que ce compartiment représente un réservoir à TBT disponible pour le transfert vers le réseau trophique mais surtout vers les couches sédimentaires puisque les quantités retrouvées dans les sédiments de surface indiquent bien un processus sédimentaire important dans le cycle du TBT. Le flux diffusif du TBT à travers l'interface sédiment-eau représente 0,001% du TBT total stocké dans le sédiment et 1,6% du TBT de l'eau porale. C'est une valeur négligeable à l'échelle de l'écosystème, ce qui nous confirme que les sédiments de ce fjord demeurent aujourd'hui, un puits pour le TBT, et ce malgré leur forte contamination. Toutefois, la resuspension du matériel contaminé non quantifiée dans cette étude pourrait représenter une forme importante de remobilisation du contaminant. Bien que le TBT semble peu dégradé dans cet écosystème, les quantités de DBT calculées sont très élevées, particulièrement dans la couche profonde (654 kg) dont plus de 99% est sous forme dissoute. Cette quantité ne proviendrait pas uniquement de la dégradation du TBT mais aussi d'autres sources secondaires comme les rejets des eaux usées urbaines dans la baie ou même des sources industrielles inconnues dans le cadre de ce travail. La masse d'eau profonde semble représenter un réservoir très important pour le DBT. Actuellement, il est impossible de connaître le devenir du DBT accumulé dans cette couche profonde. D'après les faibles

quantités de DBT mesurées dans le sédiment, ce dernier ne représente pas un milieu récepteur pour le DBT originaire de la colonne d'eau.

Compte tenu des résultats et conclusions obtenues, il nous est possible de prévoir dans un cas comme le fjord du Saguenay, une contamination par les butylétains de l'écosystème à très long terme. Une fois la mise en place du bannissement en janvier 2008, les sédiments peuvent être considérés comme une menace directe et durable pour les espèces benthiques et ceux de colonne d'eau s'alimentant sur le benthos.

TABLE DES MATIÈRES

<i>REMERCIEMENTS</i>	iii
<i>RÉSUMÉ</i>	v
<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	x
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	xiii
<i>LISTE DES FIGURES</i>	xv
<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	1
1. PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE	1
1.1. PEINTURES ANTI-SALISSURES	1
1.2. COUTS ENVIRONNEMENTAUX	2
1.2.1. TOXICITE CHEZ LES ORGANISMES	3
1.2.2. PRÉSENCE DU TBT DANS L'ENVIRONNEMENT	7
1.3. PROBLÉMATIQUE	13
2. MODÈLE D'ÉVALUATION	15
3. LES OBJECTIFS	17
<i>CHAPITRE – I. ÉLÉMENTS DE MODÉLISATION DU TBT DANS UN</i> <i>ÉCOSYSTÈME CÔTIER</i>	26
1. MODÈLE CONCEPTUEL	27
1.1. CONCEPT DE BASE	28
1.2. SCHÉMA CONCEPTUEL DU TBT DANS LE MILIEU MARIN	31
2. ÉLÉMENTS DE MODÉLISATION	35
2. 1. DUALITÉ CHIMIQUE DU TBT	35
2.2. DÉGRADATION DU TBT	36
2.2.1. DEGRADATION CHIMIQUE	37
2.2.2. BIODEGRADATION	38

2.3. LE COMPARTIMENT DISSOUS	39
2.3.1 SPÉCIATION CHIMIQUE	39
2.3.1.1 TBT SOUS FORME LIBRE (IONIQUE OU NEUTRE)	40
2.3.1.2 TBT SOUS FORME COMPLEXÉE (COD)	43
2.4. COMPARTIMENT PARTICULAIRE	45
2.4.1. COEFFICIENT DE PARTITION SEDIMENT-EAU	45
2.4.2. SORPTION SUR LE MATÉRIEL PARTICULAIRE EN MILIEU MARIN	53
2.5. PROCESSUS DE TRANSPORT	54
2.5.1. FACTEUR DE DILUTION	55
2.5.2. TRANSPORT VERS LA MICROCOUCHE DE SURFACE	55
2.5.3. SEDIMENTATION	57
2.6. COMPARTIMENT DU BIOTE	58
2.6.1. COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL – EAU	58
2.6.2. BIOACCUMULATION EN MILIEU MARIN	60
2.6.3. TBT ET LES RÉSEAUX TROPHIQUES	64
2.7. PERSISTANCE DU TBT	66
2.7.1. LA COLONNE D’EAU	66
2.7.2. SEDIMENT	67
 CHAPITRE – II. LES BUTYLETAINS DANS LES EAUX DU FJORD DU SAGUENAY (CANADA) : MENACE POUR L’ECOSYSTEME D’UN MILIEU SEMI-FERME ?	 73
 CHAPITRE – III. BUTYLTIN SPECIES IN BENTHIC AND PELAGIC ORGANISMS OF THE SAGUENAY FJORD (CANADA) AND IMPOSEX OCCURRENCE IN THE COMMON WHELK (<i>BUCCINUM UNDATUM</i>)	 112

CHAPITRE –IV. HIGHLY PERSISTENT BUTYLTINS IN NORTHERN MARINE SEDIMENTS: A LONG TERM THREAT FOR THE SAGUENAY FJORD (CANADA)	158
CHAPITRE – V. DISCUSSION GENERALES – CONCLUSIONS.....	199
1. INTÉGRATION DES RÉSULTATS.....	200
2. MODELE QUANTITATIF DU TBT ET DE SON MÉTABOLITE, LE DBT	203
3. VISION ENVIRONNEMENTALE	219
4. ATTEINTES DES OBJECTIFS ET PERSPECTIVES.....	221
BIBLIOGRAPHIE (pour l'introduction, chapitre I et IV).....	225

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Table 1 : Concentrations of suspended particulate mater, MPS (mg L^{-1}), organic carbon, COP ($\mu\text{g L}^{-1}$) and the C/N ratio at different depths for stations in St. Lawrence Estuary, the Saguenay Fjord, and the Baie des Ha! Ha!88

Table 2 : Concentration of butyltins in seston ($\text{ng Sn/g wet weight}$) and in water (ng Sn/ml) in the surface (S) and deep (F) layers collected in the main axis of the Fjord and the Baie des Ha!Ha!. Bioconcentration factor estimated for the same samples ($\text{BCF} = [\text{seston}]/[\text{water}]$).....94

Table 3: Estimation of the concentration (ng Sn/g) of each butyltin species (TBT, DBT, MBT) in the particulate matter present in the surface (S) and deep (F) layers for stations in the Saguenay Fjord and in the Baie des Ha! Ha!96

CHAPITRE III

Table 1. Concentrations (ng Sn g^{-1} , d.w.) of butyltin compounds in selected tissues of organisms collected from the North arm and deep basin of Saguenay Fjord, from Baie des Ha! Ha! and at station SL1 in St-Lawrence Estuary. (Values obtained in combining all sampling years).....124

Table 2. Concentrations (ng Sn g^{-1} , d.w.) of total butyltin compounds (ΣBT) and TBT percent (%TBT) in seston collected at two depths in Baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 and SAG-02) and Saguenay Fjord (SAG-16 and SAG-30). Analytical variance for each butyltin species is estimated to $\pm 11\%$ as determined with standard CRM477127

Table 3. Imposex in *Buccin undatum* collected at Baie des Ha! Ha! at two sites (A and B)137

CHAPITRE IV

Table 1. Tributyltin (TBT)/dibutyltin (DBT) ratio distribution in sediment cores from station SAG-05 in the upper arm, station SAG-16 in the upstream basin and station SAG-30 in the deep basin of Saguenay Fjord and from station SAG-09 in the Baie des Ha! Ha! (Quebec, Canada).171

Table 2. Diffusive flux (J_1) of tributyltin (TBT) from sediment to the water column and diffusive flux of TBT (J_2) from the pre-flood sediment water interface to capping layer in the Baie des Ha! Ha! (SAG-09) (Quebec, Canada).....	181
---	-----

Table 3. Tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) concentrations in pore water (ng/L) and in sediment (ng/kg) and in Situ Partitioning coefficients (K_{dobs}) in surface sediment ^a of the deep basin of Saguenay Fjord (SAG-16) and the Baie des Ha! Ha! (SAG-09) (Quebec, Canada).	182
--	-----

Table 4. Comparison of tributyltin (TBT) partition coefficient K_{dobs} (L/kg) calculated under field and experimental conditions.	189
--	-----

CHAPITRE V

Tableau 1 : Détermination de la concentration en TBT (ng Sn/kg) et DBT dans la phase dissoute et particulaire de la couche de surface et profonde de la colonne d'eau....	208
--	-----

Tableau 2 : Estimation de la quantité de TBT (kg) et DBT dans la couche de surface (<i>compartiment 1</i>) et la couche profonde (<i>compartiment 2</i>) de la colonne d'eau de la baie des Ha! Ha!.	211
--	-----

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Figure 1. Localisation du site d'étude, le fjord du Saguenay (Canada)20

Figure 2. Schéma résumant les différentes étapes du projet.....22

CHAPITRE I

Figure 1. Schéma conceptuel du transport et du devenir d'un contaminant30

Figure 2. Modèle conceptuel du devenir du TBT dans un écosystème côtier :
les échanges entre les compartiments biotiques et abiotiques.....32

Figure 3. Unité de base du modèle conceptuel.....34

CHAPITRE II

Figure 1. Location of sampled stations in the St. Lawrence Estuary, the Saguenay Fjord and the Baie des Ha! Ha!82

Figure 2. Salinity and temperature profiles in the water column of the Baie des Ha! Ha!87

Figure 3. Concentrations (ng Sn l⁻¹) of total butyltins in surface and deep waters sampled at the mouth of the Saguenay Fjord (SL1), along the main axis of the Fjord (FJ0, SAG-30, SAG-16) and in the Baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 et SAG-07, SAG-02).....91

Figure 4. Percentages (%) of butyltin species (MBT, DBT, TBT) in surface and deep waters sampled at the mouth of the Saguenay Fjord (SL1), along the main axis of the Fjord (FJ0, SAG-30, SAG-16) and in the Baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 et SAG-07, SAG-02).....92

Figure 5. Schematic summary of the relative distribution (%) (min-max) of TBT and DBT in compartments of the Saguenay Fjords, being: water column (dissolved, particulate matter), sediments and benthic organisms. TBT values are in black and those of DBT appear in gray.....103

CHAPITRE III

Figure 1. Map of Saguenay Fjord showing sampling areas: in St Lawrence (SL1), the deep basin (D.B.), the North arm (N.A), and the Baie des Ha! Ha! (Baie). Sites A and B corresponded to whelk sampling stations for Imposex determination. Seston samples were collected at SAG-30 and SAG-16 in the main axe of Saguenay Fjord and at SAG-13, SAG-09 and SAG-02 located in Baie des Ha! Ha! 118

Figure 2. Mean concentrations (ng Sn g^{-1} d.w.) of total butyltin compounds (ΣBT) in *L. vahlii*, *S. fasciatus*, *P. borealis*, *B. undatum* and worms (all species) collected from SL1, deep basin of Saguenay Fjord and Baie des Ha! Ha!. Bars (means \pm SE) with different letters are significantly different from each other ($p < 0.05$). 123

Figure 3. Percent (%) composition of butyltin compounds in tissues of fish collected from Saguenay Fjord, Baie des Ha! Ha! and in St Lawrence Estuary 129

Figure 4. Composition of butyltins in crustaceans at same location identified for fish 131

Figure 5. Composition of butyltins in various echinoderm species collected at same location identified for fish 132

Figure 6. Comparison of butyltin composition in invertebrates, gastropods, bivalves and worms 134

Figure 7. Proportion of imposexed snails (I), normal males (M), normal females (F) and proportion of all snails with a penis (normal males and imposexed; P). Note, not all imposexed snails showed penile development, thus P (the proportion of snails with penises) encompass normal males and only the imposexed females with distinct penis. Females with vas deferens anlage and swelling behind right tentacle were not included in the P group. 136

Figure 8. Differences in penis lengths in *B. undatum* found in both sites, A and B. Error bars indicate standard deviations 138

Figure 9. Mean concentrations (ng Sn g^{-1} d.w.) of total butyltin compounds (ΣBT) and TBT in all organisms collected at all sites in the Saguenay Fjord from 1999 to 2002 146

CHAPITRE IV

Figure 1: Map of Saguenay Fjord, Canada, showing sampling stations 163

Figure 2: Butyltin profiles (ng Sn/g d.w.) of sediments collected at station SAG-05 in the upper arm of the Saguenay Fjord, and at station SAG-30 in the deep basin of Saguenay Fjord 172

Figure 3: Butyltin profiles (ng Sn/g d.w.) of sediments collected at station SAG-16 in the upstream basin of Saguenay Fjord, and at station SAG-09 in the Baie des Ha! Ha! 174

Figure 4: Dissolved tributyltin (TBT) profiles (ng Sn/L) of pore water collected at station SAG-16 in the upstream basin of Saguenay Fjord. Hatched lines show slopes used to calculate concentration gradients ($\partial c / \partial z$) 180

Figure 5: Plot of \ln (ng Sn/g d.w) vs estimated sediment age for sediment core SAG-16. The linear regression through the data with detectable TBT concentrations provides the slope k for the calculation of $t_{1/2}$. (a) Linear regression for the surface sediment (0-5 cm) (b) Linear regression for sediment anoxic 184

CHAPITRE V

Figure 1. Modèle quantitatif du TBT dans la colonne d'eau 205

Figure 2. modèle quantitative du TBT dans le sédiment 213

Figure 3. Bilan de masse du TBT (kg) et du DBT (kg) dans la baie des Ha ! Ha ! tel qu'estimé à partir des données de mai 2001 216

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE

Les composés organostanniques forment l'un des groupes les plus étudiés et les plus utilisés des organométaux. Depuis leurs premières applications commerciales en tant qu'agents anti-moisissures au début des années 20 (Thompson et al., 1985), leur production n'a cessé d'augmenter, d'autant plus que vers les années 50, des scientifiques découvrirent les propriétés biocides de ces substances. L'utilisation industrielle des organoétains en tant qu'agents actifs est multiple, on les retrouve dans une multitude de produits industriels, comme les fongicides, protecteurs de bois, stabilisateurs de PVC (Hoch, 2001; Omae, 2003). L'emploi de ces composés comme additifs dans les peintures anti-salissures des bateaux est l'une des voies d'introduction directes et principales de ces composés dans l'environnement aquatique. Les applications industrielles et agricoles contribuent aussi à leur présence (Hoch, 2001).

1.1. PEINTURES ANTI-SALISSURES

Le tributylétain (TBT), biocide puissant ayant une gamme d'application très large, est principalement utilisé dans les peintures anti-salissures pour empêcher l'adhésion voire le développement des algues et des invertébrés aux coques des navires. Lié chimiquement ou physiquement à la matrice polymérique de la peinture, la molécule de TBT diffuse vers

l'interface peinture-eau pour provoquer un effet toxique prolongé et soutenu de façon telle que les microorganismes susceptibles de s'attacher à la coque se trouvent en présence continuelle du biocide, ce qui entraîne le décrochage, voire, la mort de l'organisme.

Très populaire en raison de sa haute efficacité et de sa grande longévité, l'utilisation de ces peintures s'est généralisée à la fin des années 70 pour tous les types de bateaux (bois, aluminium et aciers) (Smith et al., 1975).

1.2. COUTS ENVIRONNEMENTAUX

C'est à la fin des années 70 que les premiers effets incontrôlés et imprévus du TBT sur l'environnement marin attirent l'attention. Des chercheurs de l'IFREMER sonnent l'alarme en démontrant que des concentrations de TBT de quelques nanogrammes par litre (ng/L) ont causé la mortalité des larves chez l'huître, *Crassostrea gigas*, des malformations des coquilles chez les adultes, provoquant ainsi l'effondrement de stock de mollusques commerciaux dans la baie d'Arcachon (Alzieu et al., 2000).

Parallèlement à cela, des études en Grande-Bretagne prouvèrent que des concentrations similaires chez les gastéropodes, *Nucella lapillus*, entraînent des

modifications sexuelles chez les femelles ce qui provoque leur stérilité et la réduction subséquente des populations (Bryan et al., 1986).

Suite à ces impacts néfastes, l'intérêt scientifique pour le TBT n'a cessé de croître et s'est orienté essentiellement vers l'étude des effets toxiques du TBT et de sa distribution dans les différents compartiments de l'environnement aquatique.

1.2.1. TOXICITE CHEZ LES ORGANISMES

Les études toxicologiques conduites sur une grande diversité de macro- et micro-organismes marins indiquent clairement une toxicité élevée des butylétains pour de multiples espèces. Cette toxicité est liée à la nature et au nombre de groupements organiques attachés à l'atome d'étain : les trialkylétains étant généralement plus toxiques que les dialkyl- et monoalkylétains (W.H.O, 1990).

Les concentrations se révèlent létales à partir du picomole par litre (pmol/L) et varient surtout selon l'espèce étudiée et les caractéristiques de l'environnement aquatique contaminé (Alzieu, 2000). En général, les organismes les plus jeunes sont les plus sensibles (Thompson et al., 1985; Bryan et al., 1991).

Les espèces les plus affectées sont les mollusques (surtout les filtreurs), en raison d'un niveau de bioaccumulation élevé et d'un taux d'épuration très bas (Alzieu, 2000; Maguire, 2000).

La présence d'organoétains à basse concentration exerce des effets sublétaux qui ne causent pas directement la mort mais peuvent affecter la reproduction, la croissance et le développement des populations. Parmi les exemples les plus connus, on retrouve :

☞ *L'imposex* : C'est une modification sexuelle chez certains gastéropodes comme *Nucella lapillus* avec l'apparition du caractère mâle chez les femelles. Les premières phases de l'imposex peuvent apparaître à des concentrations inférieures à 1 ng/L. Des observations de terrain ont montré que cette modification entraînait une chute des populations (Bryan et al., 1988). Ce phénomène se rencontre aussi chez d'autres espèces de gastéropodes pour un grand nombre de sites côtiers mondiaux, comme en mer du Nord et en mer Méditerranée (Morcillo et al., 1997). Le phénomène d'imposex reste le biomarqueur le plus sensible de la présence de TBT dans les environnements aquatiques (Evans et al., 2000).

☞ *Certaines perturbations du mécanisme de calcification de la coquille chez l'huître du Pacifique (Crassostrea gigas)* (Alzieu et al., 2000) : Ces anomalies constituées par un feuilletage de la coquille avec la formation d'un gel inter-lamellaire sont observées pour la première fois en 1974 dans le Bassin d'Arcachon (France). En 1986, une étude a

montré que ces malformations pouvaient se manifester dans un milieu naturel où la concentration de TBT était indétectable avec les outils analytiques disponibles à l'époque (Alzieu et al., 1986).

D'autres espèces que les mollusques subissent également les effets du TBT à des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre (ng/L) incluant les microorganismes jusqu'aux organismes supérieurs (Fent 1996 et 2003). Par exemple, une concentration de l'ordre de 1 ng TBT/L inhibe la vitesse de développement des larves du copépode *Acartia tonsa* (Kusk et al., 1997). De récents travaux sur les poissons démontrent la masculinisation pour l'espèce, *Paralichthys olivaceus*, à une concentration de l'ordre de 100 ng de TBTO/g de poids humide dans leurs tissus (Shimasaki et al., 2003).

Des désordres physiologiques peuvent également se manifester par l'exposition à des sédiments contaminés. Bryan et al (1992) et Langston et al (1991) suggèrent que les populations de bivalves, *Macoma balthica* et *Scrobicularia plana*, ont disparu des zones côtières où les concentrations étaient supérieures à 700 ng TBT/g de poids humide. Quelques autres études indiquent que les concentrations sédimentaires de 100 à 1000 ng TBT/g peuvent provoquer de sérieux dommages. Meador (2000) note une sévère diminution du développement chez les polychaetes, *Armandia brevis*, pour des concentrations sédimentaires de 100-1000 ng TBT/g de poids humide. Les vertébrés sont également sensibles aux sédiments contaminés, les travaux de Hartl et al (2001) démontrent des perturbations des fonctions de régulation ionique chez des poissons d'estuaire,

Platichthys flesus (L.), pour des concentrations couramment observées dans les sédiments estuariens.

Outre les désordres physiologiques, le tributylétain et son dérivé, le dibutylétain (DBT), sont également connus comme substances immunotoxiques. Ces composés sont capables de dérégler le système de défense immunitaire de nombreux organismes (Bekri et al., 2004; Grinwis et al., 2000; Omae et al., 2003; St-Jean et al., 2002 a et b). Plusieurs études récentes démontrent des effets immunotoxiques du DBT souvent supérieurs à ceux du TBT. En effet, des effets nuisibles plus importants que ceux du TBT ont été observés au niveau de l'activité de phagocytose des hémocytes des bivalves (Saint-Jean et al., 2002 a et b). Chez les poissons, O'Halloran et al (1998) ont rapporté qu'autant le DBT que le TBT inhibaient l'activité mitogénique dans les cellules du rein antérieur et de la rate de la truite mouchetée (*Oncorhynchus mykiss*). De même que le DBT semble inhiber d'une façon plus importante que le TBT les carboxylesterases chez les poissons *Siganus canaliculatus* et *Acanthopagrus latus* avec pour conséquence l'augmentation de la toxicité d'autres contaminants présents dans l'environnement (Al-Ghais et al., 2000). Enfin, Kannan et al (1997) suggèrent que les organoétains associés avec des niveaux élevés de biphényles polychlorés (PCBs) peuvent contribuer à la mort de certaines espèces de dauphins en réduisant leurs défenses immunitaires. L'étude de Nakata et al (2002) confirment cette hypothèse en démontrant une immunosuppression induite par les butylétains, spécifiquement le DBT, au niveau de lymphocytes de mammifères marins et d'être

humains. Ainsi, ces résultats supposent que le DBT issu du TBT est peut-être l'un des plus importants composés immunotoxiques pour le biote marin.

1.2.2. PRESENCE DU TBT DANS L'ENVIRONNEMENT

AVANT LA REGLEMENTATION

Afin d'évaluer l'ampleur du problème de la contamination par le tributylétain et ses produits de dégradation (DBT, MBT), très vite au cours des années 1980 des études environnementales sont réalisées dans les eaux douces, marines et estuariennes du monde entier. De nombreux cas de contamination sont répertoriés et le TBT ainsi que ses produits de dégradation sont détectés dans tous les compartiments du milieu marin : la microcouche de surface, la colonne d'eau, le sédiment et le biote. Les concentrations varient dans le temps et dans l'espace et les plus élevées se situent au niveau des marinas, des routes maritimes et des zones côtières de fortes activités nautiques (Waldock et al., 1986). Quelques exemples concrets sont cités ci-après.

En 1983, dans l'estuaire de la rivière Crouch en Grande Bretagne, Waldock et al ont détecté des concentrations comprises entre < 30 et 630 ng TBT/L. Les concentrations dans les eaux de la baie de Chesapeake variaient entre < 1 et 1342 ng TBT/L (Hugget et al.,

1992) et entre 5 et 230 ng TBT/L dans la baie de San Diego (Seligman et al., 1986a) avec des concentrations plus élevées dans la microcouche de surface (Gucinski et al. 1986 ; Maguire et al., 1987). Des teneurs avec des facteurs de concentrations de 10^3 par rapport aux eaux sus jacentes ont également été enregistrées dans les sédiments de la baie.

Dans la baie de San Diego, à proximité des aires de mouillage, les teneurs en TBT à la surface du sédiment variaient de 180 à 467 ng TBT/g (poids sec) (Stang et al., 1986). Mais les cas les plus alarmants se retrouvaient sur la côte ouest du Canada où les teneurs atteignaient 1000 ng TBT/g dans le port de Vancouver (Maguire, 1992).

Les premières études sur le TBT en milieu naturel analysent peu ou pas la présence des organoétains dans les organismes vivants exceptés pour les organismes d'intérêt économique. On retrouve des données sur les niveaux de TBT présents dans les mollusques et plus particulièrement dans les huîtres en raison des effets néfastes observés dans certaines zones où les élevages se trouvaient à proximité des mouillages de bateaux. Sur la côte anglaise en 1983, Waldock détecte des concentrations allant de 230 à 8640 ng TBT/g poids sec. Sur des poissons d'élevage comme les saumons du Pacifique, dont les filets étaient traités au TBT, les concentrations dans les muscles atteignaient de 28×10^4 à 90×10^4 ng TBT/g (Short et al., 1986).

Les conséquences économiques et environnementales obligent rapidement certains pays à mettre en place une réglementation interdisant l'usage des peintures au TBT. En

1982, la France interdit l'utilisation de telles peintures sur les bateaux dont la longueur est inférieure à 25 m. Très vite d'autres pays suivent : la Grande Bretagne en 1987, les États Unis en 1988 et la Canada en 1989.

APRÈS LA RÉGLEMENTATION

La conséquence immédiate de la réglementation a été une réduction des concentrations des butylétains dans plusieurs points chauds du monde (Champ, 2000; Fent et al., 1995a). Malheureusement, on constate très vite que le problème du TBT n'est que partiellement réglé et que les peintures anti-salissures restent une source importante de pollution pour plusieurs raisons.

Pays non réglementés

Il existe encore beaucoup de pays sans aucune réglementation sur l'importation ou l'usage des peintures anti-salissures à base d'étain. C'est le cas de la Grèce, de Malte et de la Chine où des évaluations récentes de la quantité des butylétains ont révélé leur présence dans la colonne d'eau, les sédiments et dans les organismes (Axiak et al., 2000; Gui-bin et al., 2001; Tselentis et al., 2000;). Certains pays ayant une législation mais dont la côte est adjacente à des pays sans restriction comme en Afrique du Nord voient leurs efforts anéantis. C'est le cas des côtes méditerranéennes françaises (Michel et al., 2001; Tolossa et al., 1996). En 1997, Michel et Averty (1999) démontrent que la contamination des côtes

françaises reste encore un problème après 15 ans de réglementation et qu'il existe des sources de contamination dans tous les ports commerciaux et militaires.

Persistance du TBT dans l'environnement

Le risque soulevé par une substance toxique est non seulement sa toxicité mais sa présence et sa persistance dans l'environnement. S'il est confirmé que la concentration des butylétains a notablement diminué dans la colonne d'eau de multiples sites, cependant, la concentration présente dans les sédiments ne suit pas le même modèle. Plusieurs chercheurs ont noté peu ou pas de réduction dans ce compartiment, et ce plusieurs années après la mise en place de la réglementation (Dowson et al., 1993a; Fent et al., 1995a ; Quevauviller et al., 1994). Au Canada, les taux de contamination demeurent élevés dans plusieurs endroits vers 1995 (Chau et al. 1997). Par exemple, des concentrations de TBT potentiellement toxiques pour les organismes benthiques furent détectés dans les sédiments de Severn Sound dans le lac Huron où le trafic maritime est important (Wong et al., 1994).

Stewart et Thompson (1994) rapportent des taux de contamination des moules bleues, *Mytilus edulis*, atteignant un maximum de 314 ng TBT/g à l'embouchure de la rivière Fraser et des désordres physiologiques attribués au TBT furent observés chez les gastéropodes de l'île de Vancouver (Tester et al., 1996).

Le facteur limitant la diminution des concentrations de TBT dans le milieu est sa persistance dans les sédiments (de Mora et al., 1997). Ainsi, le sédiment contaminé peut

devenir une source potentielle de contamination pour la faune benthique et même pour la colonne d'eau, soit indirectement *via* la consommation du benthos ou directement, après une remise en suspension (Sarradin et al., 1994; Svavarsson et al., 2001). D'autre part, de récentes études sur le système sédimentaire ont montré que la présence de TBT ($6,5 \text{ nmol TBT m}^{-2}$) modifie les communautés microbiennes, macro et meio-faunes du sédiment avec pour conséquence la perturbation des flux d'oxygène et ceux des nutriments (Dahllöf et al., 1999; 2001). A plus long terme, ces flux perturbés pourraient influencer d'autres parties de l'écosystème.

Usage des peintures pour les navires de plus de 25 mètres

Le rôle des bateaux en tant que source de pollution ne fait aucun doute, des nombreuses études le prouvent (Davies et al., 1998; Ten Hallers-Tjabbes et al., 1994). Ainsi, la présence des organoétains est confirmée dans la majorité des zones côtières mondiales ayant un fort trafic maritime (Jacobsen et al., 2000; Ten Hallers-Tjabbes et al., 2003). Cette contamination varie selon l'achalandage et les courants marins. Il n'est pas surprenant de voir que les aires les plus polluées sont les endroits semi-fermés avec une faible circulation des masses d'eau et dans lesquels il existe une activité maritime intense (Batley, 1996). Récemment, Ten Hallers-Tjabbes et al (2003) ont démontré que l'imposex et les concentrations des organoétains chez les gastéropodes, *Buccinum undatum* et *Neptunea antiqua* de la mer du Nord étaient fonction de la densité du trafic maritime mais également des conditions hydrographiques et du transport des masses d'eau contaminées.

Malheureusement, la contamination de l'environnement marin par les butylétains ne concerne pas strictement les milieux côtiers. Les mesures dans les environnements océaniques et bathyaux signalent une présence de ces polluants. Dans les régions nordiques, des quantités non négligeables ont été trouvées dans les eaux à 200 km au large en mer du Nord (Coghlan, 1990; Davies et al., 1998). Ten Hallers-Tjabbes et al (1994) ont remarqué l'imposex chez les buccins, *Buccinum undatum*, échantillonnés en 1991-1992 au large de la mer du Nord aux endroits à fort trafic maritime, indiquant que ces problèmes ne se rencontrent pas seulement dans les marinas.

Au Canada, dans des sédiments côtiers en Colombie Britannique, Stewart et al. (1994) ont détecté des butylétains à une profondeur de 377 m dans le bassin Ballenas du détroit de Géorgie.

Au Japon, bien que la contamination ait diminué depuis les restrictions de 1990, une étude a démontré la présence des butylétains dans les organismes de la zone bathyale de la Baie Suruga (Takahashi et al., 1998). Les teneurs trouvées dans les organismes étaient comparables à celles dosées dans les organismes des eaux côtières de la baie de Tokyo influencée par les activités humaines et industrielles (Takahashi et al., 1997). Plus récemment, les butylétains ont été détectés dans les poissons de fond (1000-1800 m) du Golfe de Lions en Méditerranée à des niveaux similaires à ceux observés pour les poissons de la zone euphotique (Borghi et al., 2002). Cela suppose donc une expansion de la

contamination dans les écosystèmes profonds et une menace persistante des organoétains dans des écosystèmes variés.

Bien que les organoétains ne paraissent pas être des molécules fortement bioaccumulables, des composés ont été détectés chez les cétacés, les oiseaux marins (Iwata et al., 1995; Tanabe, 1999; St-Louis et al., 2000) et ce, même dans les zones éloignées des côtes (Guruges et al., 1997; de Brito et al., 2002). De récentes études ont également démontrés leur présence dans les tissus humains (Kannan et al., 1999; Whalen et al., 1999). D'après l'étude de Zaucke et al (1997), la présence de TBT dans l'organisme humain agit sur le système immunitaire. Les travaux de Chien et al (2002) ont également signalé un risque potentiel pour la santé humaine essentiellement chez les pêcheurs des côtes de Tawaïn exposés à de multitudes espèces fortement contaminées.

1.3. PROBLÉMATIQUE

L'usage des peintures anti-salissures à base de TBT sur les navires d'une taille supérieure à 25 m a donc eu pour conséquence une pollution au niveau mondiale avec le risque d'une contamination à long terme et une menace toxique des butylétains (BTs) dans les écosystèmes marins mondiaux. La réglementation initiale n'était donc pas suffisante pour espérer une réduction de la contamination. Le mouvement actuel va vers une interdiction totale et mondiale des peintures à base de TBT pour janvier 2008 (Thomas et

al., 2000), notamment pour le Canada (Maguire, 2000). Bien que cette interdiction ait pour but d'éradiquer tout nouvel apport de TBT dans l'environnement, les sites déjà contaminés demeurent actuellement une préoccupation environnementale majeure. Une modélisation de la distribution du contaminant peut aider à évaluer la réaction du site contaminé face à une réduction de l'apport du TBT, à déterminer le temps nécessaire pour observer une amélioration et surtout estimer les risques encourus pour la chaîne alimentaire. En particulier au niveau du compartiment sédimentaire où le TBT persistant et adsorbé peut être remis en circulation dans la colonne d'eau. En effet, le relargage par désorption à partir des sédiments peut avoir lieu, ainsi que la remobilisation par les activités humaines (pêche à la drague et au chalut benthique, ...) et les perturbations naturelles (les tempêtes,...) (de Mora, 1996; Svavarsson et al., 2001). Ce souci environnemental est encore plus prononcé dans les régions arctiques et sub-arctiques puisqu'il est bien établi que le processus de dégradation du TBT est fortement ralenti dans les milieux froids ($<10^{\circ}\text{C}$) (De Mora et al. 1997). Par conséquent, ces sites contaminés représentent une source potentiel de contamination à long terme pour l'écosystème aquatique (Harris et al. 1996). D'autant plus que certaines régions arctiques et sub-arctiques semblent fortement contaminées (Strand et al. 2003).

2. MODÈLE D'ÉVALUATION

L'utilisation des modèles de bilan de masse est considéré comme un outil extrêmement utile dans l'évaluation des risques associés à un polluant dans un environnement aquatique. Ces modèles donnent une description dynamique de la dispersion des polluants dans un milieu donné (Mackay et al., 1996; Ranke et al., 2002). De tels modèles nous aident à décrire :

- les premières étapes du devenir du contaminant;
- la relation entre la charge totale du contaminant et sa distribution dans l'eau, les sédiments et les composantes biologiques;
- les contributions de chaque source du polluant sur les concentrations dans les composantes de l'écosystème;
- le temps nécessaire pour que le milieu s'ajuste à des réductions de charge de polluant, etc...

Ces modèles sont à la base du développement des stratégies de contrôle pour l'implantation de mesures curatives pour des milieux contaminés. Ils permettent de désigner avec précision les régions pour lesquelles il convient de prévoir des mesures de contrôle et permettent d'évaluer quelle doit être la fréquence de telles mesures (Wania, 1998; Mackay et al., 2000).

Bien que le TBT soit toxique à faibles concentrations et bien qu'il soit persistant dans le sédiment, il n'existe pas de modèle décrivant et prévoyant sa distribution et ses effets ni

en milieu marin en général, ni en milieu côtier en particulier. Pourtant de tels modèles prédictifs sont devenus cruciaux pour l'évaluation des risques environnementaux associés à la présence de butylétains dans les sédiments et le biote vivant dans les aires exposées à la navigation, aux déchets continentaux et aux déchargements de rejets de dragage (Takahashi et al., 1997; Michel et al., 1999).

Certes, il existe quelques modèles environnementaux relatifs aux organoétains (Harris et al., 1991; Champ et al., 1996). Cependant, ceux-ci sont des modèles de circulation qui mettent l'accent sur les processus hydrodynamiques pouvant influencer la distribution des organoétains, comme les cycles de marée, avec pour conséquence le transport des contaminants et le phénomène de dilution. Ces modèles évaluent les organoétains dans la colonne d'eau et le sédiment, mais négligent le compartiment biotique. Pourtant des études faites en laboratoire sur l'assimilation du TBT démontrent que le TBT a tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques et ce, même chez les organismes pourvus de mécanismes nécessaires pour sa dégradation et son élimination (Tsuda et al., 1988; Crist et al., 1992). Le réseau trophique est donc un compartiment à prendre en considération pour comprendre le comportement du TBT et de ses métabolites dans l'environnement et évaluer les risques écotoxicologiques en découlant.

A notre connaissance, un seul modèle numérique réalisé pour un lac d'eau douce peu profond a considéré le réseau trophique (Traas et al., 1998). Il s'agit du modèle CATS (Contaminants in Aquatic and Terrestrial ecoSystems) déjà utilisé pour d'autres

contaminants tels que les métaux (Traas et al., 1992). Ce modèle a pour fonction d'estimer l'accumulation du TBT et les risques associés dans un réseau trophique d'eau douce sans fournir une vision globale du comportement du TBT et de ses dérivés dans un écosystème. à savoir la mise en évidence les processus biotiques, abiotiques majeurs responsables du cheminement et de la distribution du TBT dans les différents compartiments. Il ne met pas l'accent non plus sur le compartiment sédimentaire à savoir si le sédiment du site étudié est une source ou puits pour le TBT et les autres espèces de butylétains.

3. LES OBJECTIFS

OBJECTIF PRINCIPAL

L'objectif de recherche de cette thèse est de développer un nouveau modèle biogéochimique appliqué à la dynamique globale du TBT et de ses dérivés (DBT, MBT) dans les écosystèmes côtiers à partir de données obtenues au fjord du Saguenay afin d'en prévoir le comportement environnemental à moyen terme.

SOUS-OBJECTIFS

Concevoir et appliquer un modèle environnemental à un site donné revient à :

- (i) identifier et quantifier le rôle de chaque compartiment quant au devenir du TBT :
eau de surface, matière en suspension, sédiment et chaîne trophique;
- (ii) identifier et quantifier les mécanismes impliqués;
- (iii) identifier et quantifier les facteurs environnementaux contrôlant l'élimination et la persistance des organoétains;
- (iv) évaluer les risques encourus par les réseaux trophiques, en particulier la population benthique vivant en contact des sédiments contaminés.

Intérêt du modèle

Le développement d'un tel modèle nous oblige à nous pencher sur les variables contrôlant la distribution du contaminant dans un milieu côtier semi-fermé et froid. Beaucoup de mécanismes liés aux organoétains ont été décrits dans la littérature mais pour des concentrations supérieures à celles retrouvées en milieu naturel et à des températures supérieures à 10°C.

Choix du site

Le fjord du Saguenay (figure 1) est le système côtier nordique présentant de nombreuses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques permettant le développement de notre modèle à des échelles temporelle et spatiale réalistes dans le cadre d'un doctorat.

Le fjord du Saguenay est une étroite et profonde vallée glacière submergée (profondeur maximale ≈ 275 m) qui s'étend sur une distance de 90 km de la rivière Saguenay vers l'estuaire du St-Laurent à Tadoussac (figure 1).

La géomorphologie du fjord est caractérisée par trois principaux bassins séparés par deux seuils (20-70m). Le régime de circulation des masses d'eau du fjord est de type estuarien (Shafer et al., 1990) ; soit une colonne d'eau fortement stratifiée avec à la surface une couche mince d'eau saumâtre (< 10 m) s'écoulant sur les eaux salées provenant de la couche intermédiaire froide de l'estuaire du St-Laurent (température annuelle variant de 0.5 à 2°C et de salinité ~ 30 ‰) (Schafer et al., 1990).

Ce grand fjord nord américain facilement accessible aux populations locales et aux touristes est un environnement exceptionnel dont la diversité de la vie marine a incité le gouvernement canadien à créer en 1998 le premier parc marin canadien.

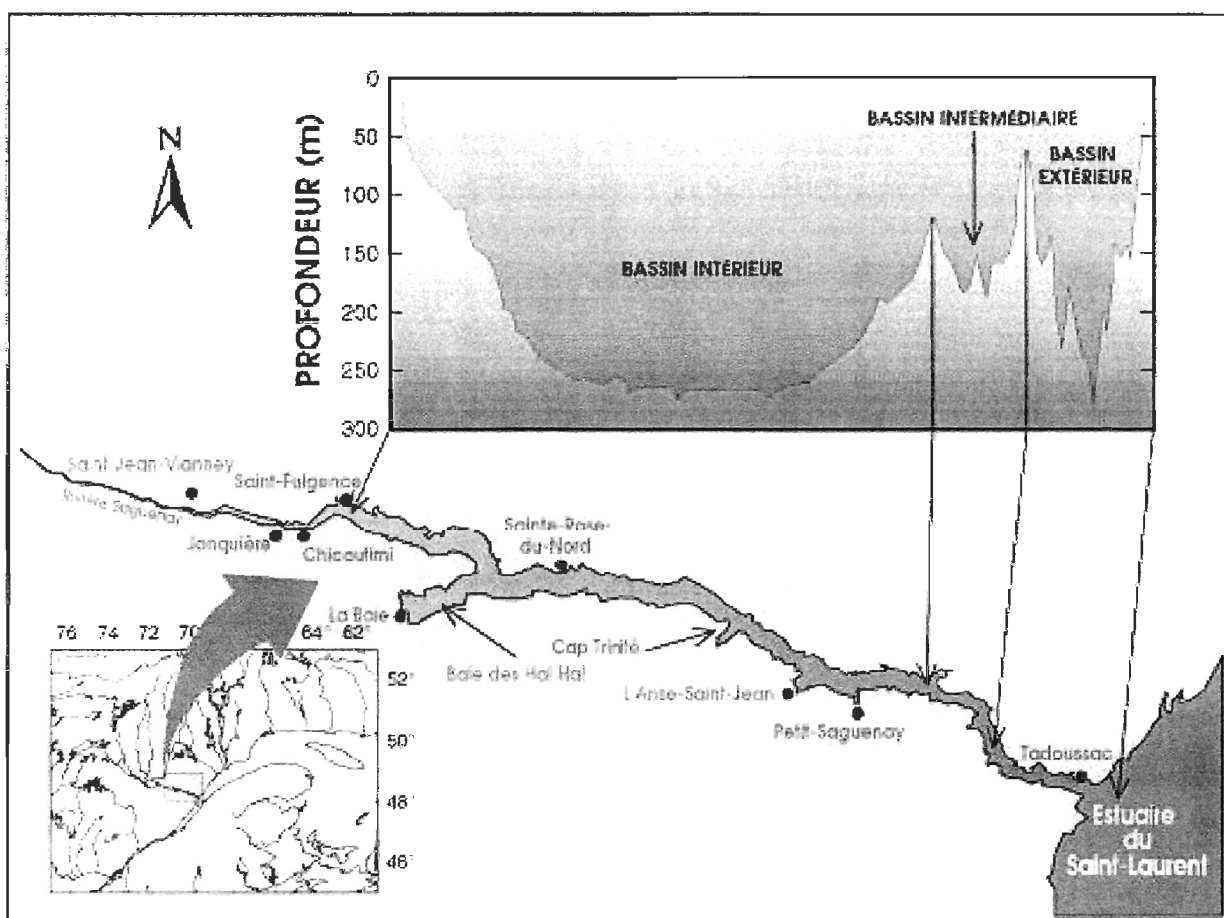


Figure 1. Localisation du site d'étude, le fjord du Saguenay (Canada)

L'objectif est de protéger les mammifères marins qui y habitent et le fjord contre tous les impacts humains directs (pêche commerciale, dragages, déversements municipaux et industriels..), excepté le trafic maritime commercial. En 1997, 446 navires marchands ont remonté le fjord jusqu'aux installations portuaires de Port-Alfred dans la Baie des Ha! Ha! pour y transborder divers matériaux (www.innav.gc.ca). Bien que ce trafic maritime soit saisonnier et limité, il peut être une source potentielle de TBT pour le milieu. D'autre part, une étude préliminaire avait déjà détecté la présence des butylétains dans le sédiment du bassin profond du fjord (St-Louis et al., 1997).

Stratégie du déroulement du projet

Pour atteindre l'objectif et répondre aux sous-objectifs, le travail s'est déroulé en plusieurs étapes illustrées à la figure 2. Ce schéma résume succinctement la procédure à suivre au cours de la construction d'un modèle tel qu'on le conçoit.

La première étape consiste à rassembler et ordonner les connaissances bibliographiques relatives au TBT et à ses dérivés afin d'acquérir une bonne compréhension du devenir de ces organoétains dans le milieu marin. Il s'agit ensuite de synthétiser ces informations sous forme d'un schéma conceptuel illustrant les principaux compartiments d'un écosystème côtier et les principaux facteurs qui devront être pris en considération dans une modélisation.

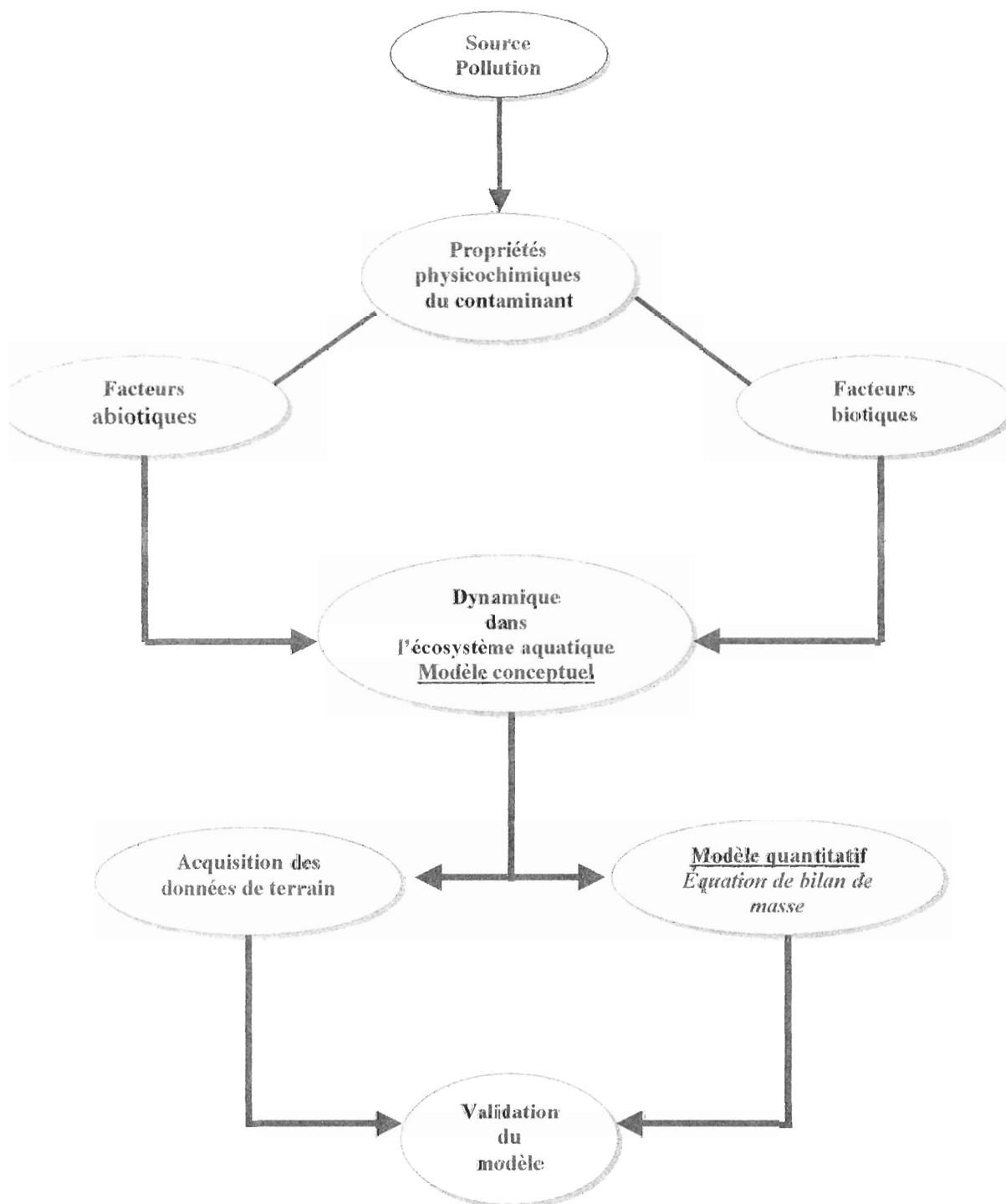


Figure 2. Schéma résumant les différentes étapes du projet

Ces deux étapes font l'objet du premier chapitre de cette thèse qui s'intitule: «*Éléments de modélisation du TBT dans un écosystème côtier*» (chapitre I). L'étape suivante est l'acquisition de données de terrain réalisée sur le site choisi, le fjord du Saguenay. Ce travail permet d'obtenir des données nécessaires à la quantification du modèle mais également d'observer directement le comportement du TBT dans l'écosystème côtier pour savoir si le modèle conceptuel est réaliste au site choisi. L'ensemble des travaux sont présentés à travers trois manuscrits, chacun d'eux constitue un chapitre de la thèse.

Chapitre II : «*Butylétains dans les eaux du fjord du Saguenay (Canada) : menace pour l'écosystème d'un milieu semi-fermé ?/Butyltins in Saguenay Fjord waters (Canada): threat for a semi-enclosed marine system*».

Chapitre III: «*Butyltin specific distribution in benthic and pelagic organisms of the Saguenay Fjord (Canada) and Imposex occurrence in common whelk (*Buccinum undatum*)* ».
Chapitre IV: «*Highly Persistent Butyltins in Northern Marine Sediments: A Long Term Threat for the Saguenay Fjord (Canada)*».

Enfin le dernier chapitre constitue la synthèse des travaux réalisés sur le terrain et la revue littéraire (modèle conceptuel) sous forme d'un modèle quantitatif décrivant la répartition et les transferts du TBT et du DBT dans les différents compartiments d'un écosystème, et en première approche celui de la baie des Ha ! Ha !. Ce modèle oriente une

discussion générale sur le devenir de ces composés dans la baie des Ha ! Ha ! et les risques encourus pour l'écosystème du fjord du Saguenay.

CHAPITRE I

ÉLÉMENTS DE MODÉLISATION DU TBT

DANS

UN ÉCOSYSTÈME CÔTIER

1. MODÈLE CONCEPTUEL

Lorsqu'un élément chimique est introduit dans l'écosystème aquatique, il entre dans un système dynamique qui est le siège de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques pouvant donner naissance à plusieurs espèces chimiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes. C'est à la suite de ces transformations et de phénomènes de transport que cet élément intègre, à plus ou moins long terme, tous les compartiments de l'écosystème aquatique. Chaque polluant se comporte et interagit de façon complexe avec les composantes vivantes ou inertes (organiques et inorganiques) du milieu et les facteurs (physique, chimique, biologique) gouvernant la concentration du polluant vont donc varier.

Il existe plusieurs situations où des composés chimiques, pesticides ou métaux, ont été déchargés dans le milieu aquatique, ayant pour conséquence la contamination élevée de l'eau, des sédiments et entraînant des risques importants de toxicité pour les organismes, incluant l'être humain (Mackay, 1996). Réduire l'impact de ces toxiques exige des contrôles efficaces de l'usage de tels produits. Ainsi tout produit nouvellement arrivé sur le marché, ou sujet à une augmentation de production, peut se retrouver dans l'environnement. Il est de ce fait nécessaire de prévoir son devenir, sa répartition, les risques encourus par le biote et être en mesure de prévoir son évolution future. Il faut connaître les cheminements particuliers de la substance, les réservoirs dans lesquels elle aboutit et les réactions 'bio-physico-chimiques' qu'elle subit. Toutes ces questions nous orientent vers la conception et le développement de modèles numériques portant sur le

devenir des contaminants dans divers écosystèmes. Un modèle quantitatif exige une première étape qui est d'acquérir une bonne compréhension du comportement du composé étudié dans un écosystème choisi en rassemblant toutes les connaissances bibliographiques relatives à ce composé. Ensuite, cela exige d'élaborer un schéma, *un modèle conceptuel*, représentant la synthèse du devenir du composé dans un milieu donné avec les différents processus biotiques et abiotiques que cet élément peut subir.

1.1. CONCEPT DE BASE

Afin de modéliser la dynamique d'un composé dans un milieu donné, il faut concevoir l'environnement comme un ensemble de compartiments en contact les uns avec les autres. Par exemple, l'atmosphère, l'eau et le sédiment sont des compartiments et la matière en suspension et le biote des sous-compartiments. Ces compartiments peuvent être homogènes, *une eau peu profonde*, ou hétérogène, *un estuaire stratifié*. Dans le dernier cas, on établit des sous-compartiments homogènes. Par exemple, on peut considérer une zone stratifiée comme étant composée d'une couche d'eau de surface saumâtre et d'une couche d'eau profonde plus dense. Le nombre de compartiments dans le modèle dépend de la connaissance de la distribution de l'élément ou de la substance considérée mais également des conditions environnementales du milieu étudié. Une autre propriété du modèle est la ou les directions du transport d'un réservoir à l'autre; la façon dont s'effectue le transport

dépend des propriétés chimiques de la substance. La figure 1 représente un exemple de modélisation de la dynamique d'un composé dans un milieu donné.

Si les propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques du compartiment restent constantes avec le temps, l'état est dit *stationnaire* et dans le cas contraire, l'état est *non stationnaire*.

Dans chaque compartiment où le polluant est présent, il est possible d'établir un bilan de masse écrit sous forme d'équation algébrique pour des conditions stationnaires ou sous forme d'équation différentielle, pour un état dépendant du temps (Mackay et al., 1996). Ces équations mathématiques sont composées de différents termes définis à la fois à partir de constantes d'équilibre (coefficient de partage (K_p), facteur de bioconcentration (BCF), etc...), grandeurs physiques relatives au polluant mais également à partir des caractéristiques de l'écosystème étudié (volume de la colonne d'eau, masse du sédiment...). Concrètement, ces termes représentent le transport, la diffusion, les transformations ou autres processus auxquels notre composé est soumis. Chacun de ces termes doit être quantifié si l'on s'oriente vers un modèle quantitatif. Les processus advectifs (sédimentation, etc...) détermineront les flux calculés comme le produit de la concentration moyenne de l'élément par le flux de l'agent de transport (débit ou taux de sédimentation, etc...).

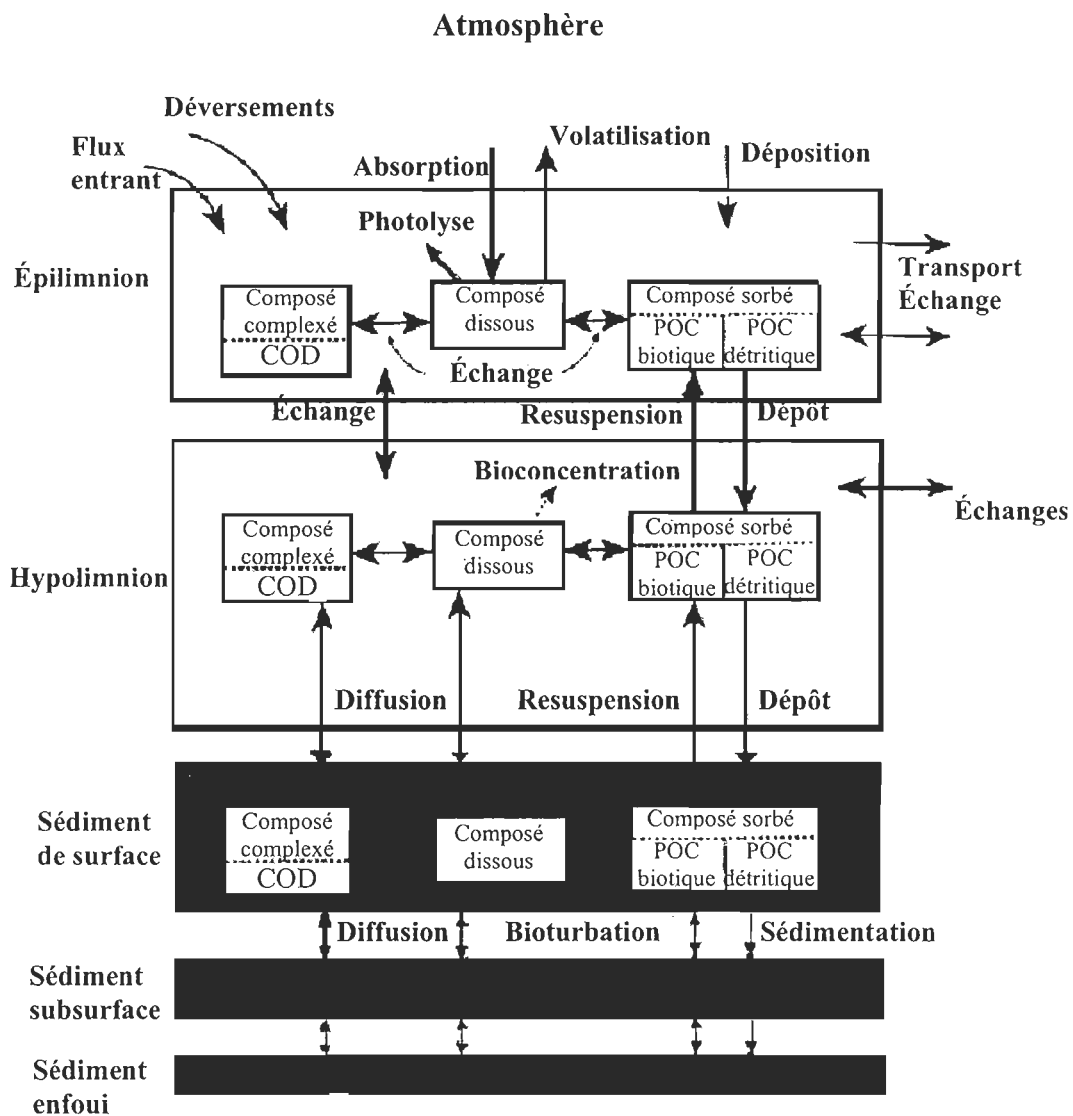


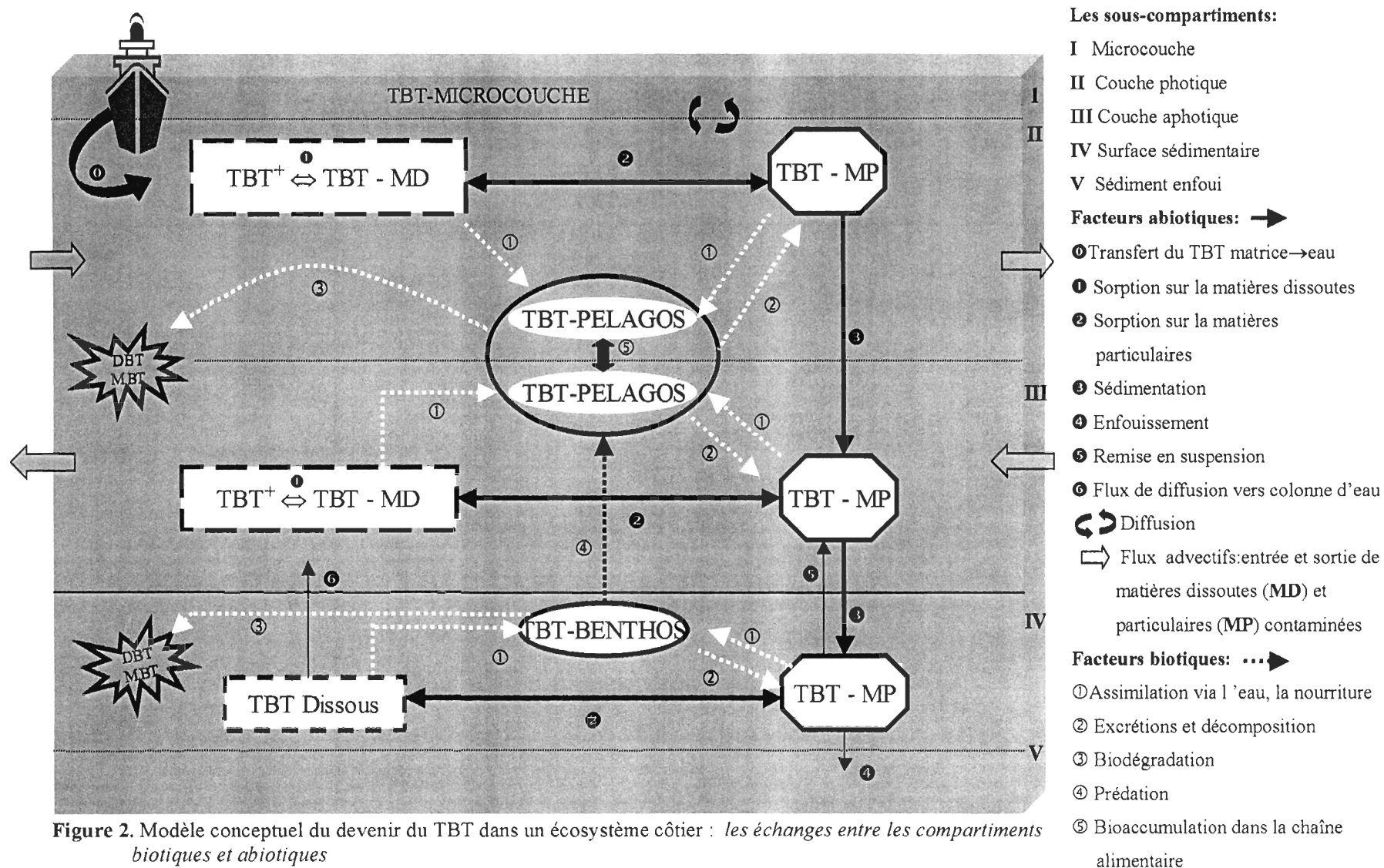
Figure 1. Schéma conceptuel du transport et du devenir d'un contaminant.

Dans le cas de processus diffusifs (diffusion moléculaire), le flux de l'élément sera égal au produit du gradient à l'interface par le coefficient de diffusion. Le calcul des bilans de masse suppose l'établissement d'un rapport entre d'une part, les entrées des polluants et la distribution vers les réservoirs et d'autre part, les sorties des ces réservoirs. Si on ne considère que les vitesses de mouvement des entrées vers les réservoirs et entre les réservoirs eux-mêmes, le calcul du bilan de masse prend la forme d'un diagramme de circulation.

La modélisation est un instrument d'usage de plus en plus fréquent car le besoin d'estimer et expliquer les niveaux des contaminants dans différents compartiments d'un écosystème s'accroît, et particulièrement dans les milieux contaminés (Gobas et al., 1998). Maîtriser le comportement d'un contaminant permet, par la suite, de mieux évaluer l'impact et cerner les risques toxicologiques pour les organismes vivants dans l'écosystème contaminé.

1.2. SCHÉMA CONCEPTUEL DU TBT DANS LE MILIEU MARIN

En utilisant le concept précédent, il a été possible d'établir un modèle conceptuel résumant le cheminement des butylétains dans un écosystème marin côtier tel que le fjord du Saguenay (figure 2).



Ce schéma a été réalisé après une synthèse des connaissances bibliographiques relatives au comportement des butylétains dans le milieu marin. Rappelons que ce comportement dépend à la fois des propriétés chimiques des butylétains mais également de celles de l'environnement dans lequel ils se situent.

Pour des fins de modélisation, le milieu marin étudié est divisé en deux compartiments :

- Colonne d'eau;
- Sédiment.

L'unité de base du modèle est une colonne d'eau stratifiée divisée en plusieurs segments ainsi que pour le compartiment sédimentaire (figure 3). Dans chacun de ces compartiments, le contaminant rencontre des micro-environnements qui représentent autant d'interfaces entre une phase dissoute et une phase de nature différente avec ses propres caractéristiques physico-chimiques. Les micro-environnements principaux gouvernant la distribution du TBT sont : la microcouche de surface (seulement pour la colonne d'eau), le carbone organique dissous (ex : les substances humiques), le carbone organique particulaire inerte (ex : organismes morts, pelotes fécales...), les particules minérales provenant de l'érosion et les organismes vivant à la fois dans le sédiment et la colonne d'eau. La molécule va également subir des processus de transport et de transformation chimique et biotique.

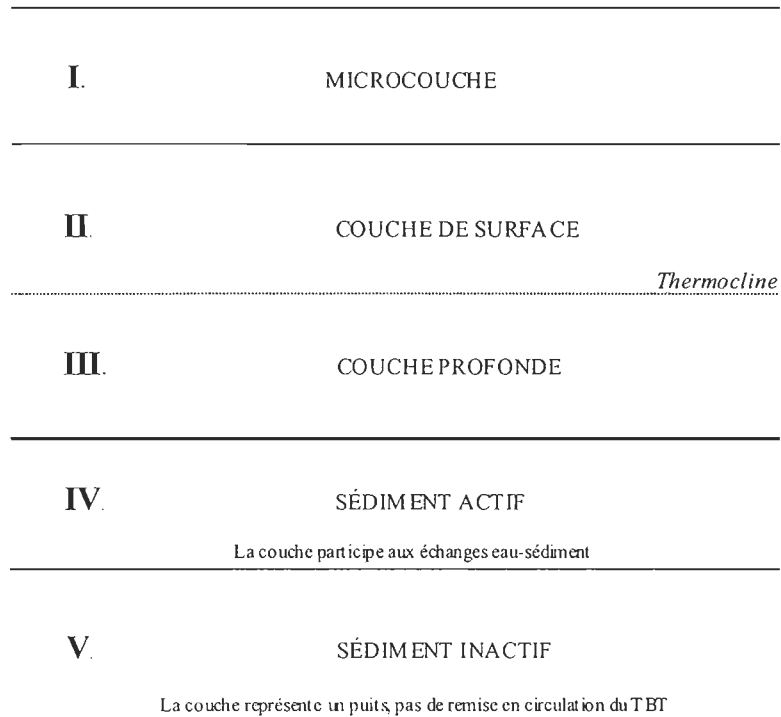


Figure 3. Unité de base du modèle conceptuel.

Par la suite, pour les segments II, III, IV, le TBT se distribue dans les sous-compartiments suivants :

- la phase aqueuse;
- la matière en suspension;
- les organismes.

Remarque : Ces trois sous-compartiments existent également dans la microcouche. Cependant, c'est un segment d'une grande variabilité spatio-temporelle au point de vue chimique et biologique. Dans le cas de cette étude écosystémique, la microcouche est considérée homogène.

La distribution du TBT à travers les compartiments et sous compartiments se fait selon différents mécanismes biotiques et abiotiques illustrés sur la figure 2 mais développés dans la seconde partie de ce chapitre.

2. ÉLÉMENTS DE MODÉLISATION

2. 1. DUALITÉ CHIMIQUE DU TBT

En raison de sa nature organométallique, le TBT se comporte à la fois comme un polluant inorganique et un composé organique toxique. Libéré de la peinture, il apparaît sous forme dissoute avec un caractère organique fourni par ses trois groupes butyles et un

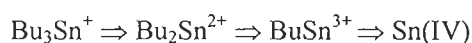
caractère ionique de par sa charge portée sur l'atome d'étain Sn (IV) (Laughlin et al., 1987).

Ces deux caractéristiques chimiques vont naturellement dicter son comportement dans le milieu. Par exemple, son caractère organique lui permet de s'associer à diverses phases organiques du milieu marin : les films organiques sur les particules en suspension (Johnson et al., 1987), les réservoirs lipidiques des organismes marins (Tsuda et al., 1988; Laughlin et al., 1986), et la microcouche organique à l'interface air-mer (Gucinski, 1986). La charge portée par l'étain permet des liens ioniques avec des ions dissous abondants, Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} (Laughlin et al., 1986) ou avec des sites anioniques présents à la surface des particules inertes en suspension (Unger et al., 1988; Hermosin et al., 1993) et les parois externes des organismes marins.

2.2. DÉGRADATION DU TBT

Dans chaque micro-environnement (dissous, particulaire, biote), le composé chimique peut subir une dégradation pour donner naissance à d'autres composés appelés métabolites. La dégradation est un processus important dans l'évaluation d'un composé dans l'environnement puisqu'elle participe à l'élimination progressive du contaminant dans le milieu.

Dans le cas du TBT, il existe une dégradation chimique (photodégradation, oxydation catalytique, ...) et biologique. Quelque soit le mécanisme, la dégradation se fait sous forme d'une débutylation successive pour former du dibutylétain (DBT), du monobutylétain (MBT) et de l'étain inorganique (Champ et al., 1987).



Le DBT et le MBT sont des métabolites généralement considérés moins toxiques que le TBT (Wong et al., 1982; Laughlin et al., 1987) :

Les processus de dégradation vont dépendre de plusieurs facteurs comme la quantité de TBT présente, les conditions environnementales (lumière, température, pH, etc.), la présence ou l'absence d'oxygène et de matière organique en suspension.

2.2.1. DEGRADATION CHIMIQUE

Le TBT peut subir une dégradation par des procédés abiotiques considérés très souvent comme négligeables en milieu naturel.

La perte de TBT vers le compartiment atmosphérique par diffusion moléculaire et volatilisation a déjà été estimé dans une gamme de 20 à 510 nmol m⁻² year⁻¹ (Mester et al., 2002 ; Amouroux et al., 2000). Le flux de TBT vers l'atmosphère peut être augmenté

lorsque la couche de surface est soumise à une turbulence engendrant des aérosols (St-Louis et al., 2004). Dans cette étude, le flux de TBT par les aérosols pouvait représenté jusqu'à 1000 fois le flux de TBT mesuré par volatilisation. Toutefois, si l'on considère l'écosystème entier, La perte de TBT de la colonne d'eau par transfert vers l'atmosphère est estimée entre 0,0002 à 0,2% de la concentration de TBT en fonction de l'hydrodynamisme, par conséquent cela reste un processus mineur.

La photolyse par lumière naturelle semble être la voie la plus rapide de dégradation dans l'eau (Hoch, 2001). Les travaux conduit par Maguire et al (1983) ont démontré l'importance potentielle de la photolyse comme processus significatif dans la dégradation du TBT dans l'eau. Pour une eau stérile, on a mesuré un temps de demie-vie pour le TBT supérieur à 89 jours. Cette photolyse peut être accélérée par la présence de photocatalyseurs tels que les acides humiques. Toutefois, dans les conditions naturelles où la luminosité solaire diminue avec la profondeur de la colonne d'eau ou la turbidité, la photolyse reste un processus limité et peu important dans les eaux profondes aphotiques.

2.2.2. BIODEGRADATION

De nombreux travaux ont mis en évidence la dégradation biologique du TBT. Cette débutylation biotique est la voie principale de la dégradation du TBT dans l'écosystème marin (Stewart et al., 1990). Elle varie suivant les espèces (Davies et al., 1986). Les organismes unicellulaires, en particulier les communautés bactériennes, paraissent être les

plus impliquées dans cette dégradation mais le $t_{1/2}$ varie suivant l'origine et les conditions de croissance des organismes impliqués (Dubey et al., 2003).

Le $t_{1/2}$ du TBT en présence de bactéries peut varier de 5 jours à 20 semaines (Maguire, 1992; Seligman et al., 1986b). Pour le phytoplancton, plusieurs espèces sont aptes à dégrader les organoétains par débutylation successive, le $t_{1/2}$ varie de 6 jours à 4 semaines (Lee et al., 1989 ; Reader et al., 1992; St Louis, 1994). Les organismes supérieurs comme les poissons, mammifères marins ou même échinodermes contribuent également à l'élimination du TBT (section 2.6.2) sans qu'il soit possible de déterminer un temps de demie-vie pour le TBT comme pour les bactéries et le phytoplancton.

2. 3. LE COMPARTIMENT DISSOUS

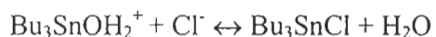
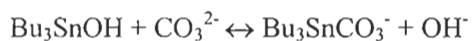
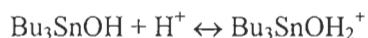
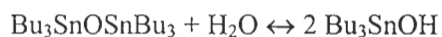
2.3.1 SPÉCIATION CHIMIQUE

Il est maintenant bien établi que la toxicité, la biodisponibilité et la bioaccumulation d'un élément ne dépendent pas uniquement de sa concentration mais surtout de sa forme chimique. Pour comprendre son comportement, il est indispensable de pouvoir identifier et quantifier les différentes formes chimiques d'un composé, c'est ce qu'on appelle la spéciation. En raison de sa dualité chimique décrite précédemment, une fois dans le milieu marin, le TBT peut se retrouver sous différentes formes chimiques :

2.3.1.1 TBT SOUS FORME LIBRE (IONIQUE OU NEUTRE)

Dans la colonne d'eau

C'est à partir d'analyses d'extraits de TBTO (oxyde de TBT) dissous dans l'eau de mer (pH=8 ;S=30) que Laughlin et al. (1986) ont mis en évidence les principales formes chimiques du TBT en milieu aqueux et établirent les équations suivantes :



Les premières études sur la spéciation ont révélé que la distribution de ces espèces variaient suivant les paramètres physico-chimiques tels que la température, la salinité, mais surtout le pH. D'après les études du professeur Laughlin, pour un pH inférieur à 7, le $\text{Bu}_3\text{SnOH}_2^+$ et le Bu_3SnCl sont les formes prédominantes. À pH 8, le mélange est équilibré entre le TBTCI , le TBTOH , et les espèces carbonatées. Pour un pH supérieur à 10 (improbable en milieu marin), les formes Bu_3SnOH et $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3^-$ dominent.

Les concentrations des différents anions présents dans la solution (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-}) influencent également la proportion des espèces. Par exemple, la présence de l'ion chlorure (Cl^-) dans l'eau de mer modifie la distribution de ces espèces en favorisant la formation de TBTCI (Laughlin et al., 1986 ; O'loughlin et al., 2000).

Des études plus récentes sur cette spéciation ont été réalisées par Arnold et al. (1997). Ces chercheurs ont remis en évidence l'effet du pH et de la composition ionique, mais ont également établi un modèle d'équations chimiques permettant de prévoir les proportions des formes chimiques du TBT suivant les conditions de la phase aqueuse. D'après ce modèle, pour une eau de mer ($\text{pH} = 8$, $S = 30 \text{ ‰}$), le TBT existerait principalement comme hydroxide neutre soit 93% TBTOH, environ 4-5 % TBT^+ et 2-3 % de TBTCI (Arnold et al., 1997).

Dans le sédiment

La spéciation dans le compartiment sédimentaire est bien différente de celle retrouvée dans le compartiment de la colonne d'eau et est très peu développée. D'après le peu d'études disponibles, la spéciation dépend de la nature des sédiments et des conditions d'oxygénation. Les expériences de Guard et al. (1981) sur des sédiments contenant l'acétate TBT (TBTOAce), le TBTCI, et le TBTO ont montré que les extraits issus des sédiments aérobies renfermaient du TBTCI, du TBT carbonaté et l'hydroxide TBTOH, tandis que le TBT carbonaté et les sulfures de TBT (TBTS) étaient retrouvés dans les extraits des sédiments anaérobies. En se basant sur les mêmes types d'expériences mais en utilisant la spectroscopie de Mössbauer, Eng et al. (1986) ont observé que dans le sédiment oxique, l'acétate TBT et le TBTCI restent inchangés, mais le TBTO est converti en hydroxide TBTOH. Dans les sédiments anoxiques, le TBT acétate et TBTCI sont convertis

en hydroxide et l'oxyde (TBTO) paraît interagir avec les sédiments pour former un produit non identifié par les auteurs.

La variabilité des résultats ci-dessus est causé par des caractéristiques différentes des sédiments utilisés pour les expériences (May et al., 1990). En 1994, May et al. (1994) réalisent une autre étude sur la spéciation en injectant différents composés tributylétains (acétate TBT, TBTCl, fluorure et oxide) dans des sédiments estuariens oxiqes et anoxiques variés. Les données confirment que la spéciation de chacun des composés de TBT dépend de la nature du sédiment et des conditions d'oxydo-réductrices. Par exemple, la spéciation de TBTOAc dans les différents sédiments anoxiques étudiés est fonction du potentiel d'oxydoréduction (Eh) présent dans le sédiment tandis que pour le TBTCl aucune relation avec le potentiel redox n'est observée. Toutes ces études ont été effectuées en laboratoire. Il reste encore l'étude en milieu naturel à développer.

Cette spéciation du TBT dans les sédiments n'est pas clairement définie, et ce, pour des raisons surtout analytiques. En effet, la complexité des matrices sédimentaires et les basses concentrations des espèces complexées du TBT retrouvées en milieu naturel (souvent inférieures à la limite de détection des techniques actuelles) compliquent la recherche et exigent des méthodes d'extraction très rigoureuses, difficiles et pas toujours réalisables (Pannier et al., 2000; Smedes et al., 2000).

2.3.1.2 TBT SOUS FORME COMPLEXÉE (CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD))

Une étude d'Arnold et al. (1998) a permis de mettre en évidence l'importance de la matière organique dissoute (substances humiques ou autres composés organiques dissous) dans la spéciation du TBT. En effet, le carbone organique dissous dans l'eau naturelle est composé majoritairement de substances humiques (acides humiques et fulviques) (O'Loughlin et al., 2000). Les interactions entre ces substances et les polluants modifient la spéciation chimique de la phase aqueuse et la stabilité des organoétains et par conséquent, peuvent altérer leur distribution dans la matrice environnementale (Arnold et al., 1998; Fent et al., 1995b). Cette matière présente dans le milieu aqueux peut former avec le TBT des complexes ou des interactions hydrophobes.

Coefficient de partition carbone organique dissous-eau

Le coefficient de partition entre le carbone organique dissous et le TBT dissous, noté K_{DOC} , ($K_{DOC} = [COD]/[eau]$) est un outil permettant d'évaluer l'affinité du composé vis-à-vis du carbone organique dissous à savoir si le processus de sorption sur le carbone organique dissous est un mécanisme important pour le composé étudié. D'autre part, c'est un paramètre très souvent utilisé dans les modèles prédictifs car en mesurant ces coefficients, il est possible d'estimer les concentrations du contaminant dans chacun des compartiments, c'est-à-dire quantifier la forme libre et la forme complexée.

Concernant le TBT, très peu d'études sont disponibles sur la détermination de ce coefficient de partition. D'après les expériences de Meador et al. (1997), $\log K_{DOC}$ est de 3.1 (pH=8 ; S=30-32‰). Deux autres expériences confirment cette valeur (Bao et al., 1997; Arnold et al., 1998) tandis que les travaux de O'Loughlin et al (2000) réalisés en eau douce (pH variable) estiment des coefficients légèrement plus élevés, soit une valeur moyenne d'environ 6. Cette sorption est donc dépendante du pH, de la salinité, mais aussi de la teneur en carbone organique dissous et de sa nature (origine, aromaticité, poids moléculaire...) (O'Loughlin et al., 2000). Il semble que ce processus soit dû à des interactions ioniques (une complexation des cations TBT^+ avec les ligands issus des acides humiques : groupes carboxylates, phénolates...) et hydrophobes mais les auteurs demeurent incapables de préciser la contribution de chacune d'elle. Suivant le type d'interaction, l'adsorption peut être réversible : les TBT liés aux substances humiques par des liaisons hydrophobes sont sujet à la désorption contrairement à celles liés de façon ionique (Gremm et al., 1992).

Sorption sur COD en milieu marin

À notre connaissance, la quantification du TBT dans le compartiment "carbone organique dissous" a très peu été explorée car elle demande une méthodologie rigoureuse et une instrumentation très développée. D'après les faibles valeurs du coefficient de partition obtenues, en milieu marin, il semblerait que l'interaction du TBT avec le carbone organique dissous soit relativement faible, ainsi la concentration totale de TBT trouvée dans une eau

filtrée correspondrait à la concentration de TBT libre (Fent et al., 1995b; Meador et al., 1997). Cependant, cette tendance peut paraître inexacte pour des milieux naturels riches en carbone organique dissous étant donné que K_{DOC} augmente avec la teneur en substance humique (Arnold et al., 1997).

Compte tenu du manque de données et de compréhension sur ces interactions, d'autres études sont absolument nécessaires en particulier si l'on souhaite estimer la biodisponibilité du TBT envers les organismes et le risque écologique du TBT dans les écosystèmes (Looser et al., 2000).

2.4. COMPARTIMENT PARTICULAIRE

2.4.1. COEFFICIENT DE PARTITION SEDIMENT-EAU

Le coefficient de partition sédiment-eau ou particule-eau noté K_p ($K_p = [sédiment]/[eau] \cong [particules]/[eau]$) permet d'évaluer l'importance ou non du processus de sorption du TBT sur la matière particulaire. À la différence du K_{DOC} , ce coefficient a été déterminé plusieurs fois pour le TBT sous des conditions diverses aussi bien en laboratoire qu'en milieu naturel. Les valeurs se rangent dans un très vaste intervalle: $K_p = 3,4 \times 10^2$ à $1,9 \times 10^6$ (L kg^{-1}), mais en majorité elles sont de l'ordre du 10^3 (Ohtsubo et al., 1999).

L'étude et l'évaluation du coefficient de partage eau-sédiment est très complexe, outre la différence importante des valeurs K_p , les premières études montraient également des résultats contradictoires sur la variations du coefficient en fonction de variables physico-chimiques (pH, salinité). Les récentes études permettent de mieux comprendre maintenant l'adsorption du TBT et démontrent que les divergences obtenues ultérieurement sont dû essentiellement aux conditions expérimentales et particulièrement à la phase solide utilisée pour la détermination de K_p . En effet, des travaux effectués sur des phases solides diverses telles que des sédiments naturels (Langston et al., 1995), du sable de quartz (Bueno et al., 1998), des argiles (Weidenhaupt et al., 1997), de la matière organique (Poerschmann et al., 1997)) montrent une variation des coefficients de partage K_p de l'ordre de 10^3 et une affinité du TBT pour la phase particulaire diminuant dans l'ordre suivant : vases > argile > sable. Ainsi, la nature (organique/minérale) du sédiment ou des matières en suspension est l'un des paramètres essentiels influençant le processus d'adsorption du TBT sur la phase solide.

Caractéristiques sédimentaires

Phase organique

Des études réalisées sur l'échange sédiment-eau à partir de sédiment riche en matière organique ont montré que la teneur en matière organique est un facteur important contrôlant cet échange (Langston et al., 1995; Harris et al., 1996). Des expériences sur la détermination du coefficient de sorption, réalisées sous des conditions d'équilibre (les

phases solide et liquide sont préalablement mélangées pendant un temps t), souligne une corrélation étroite entre K_p et la teneur en carbone organique total dans le sédiment (Tas, 1993; Meador et al., 1997; Poerschamn et al., 1997) et que la proportion de TBT dans l'eau est généralement fonction de la teneur en carbone organique dans le sédiment.

Certains auteurs (Meador, 2000) estiment donc possible de normaliser K_p par rapport au carbone organique total, soit K_{oc} . Cette normalisation permet de réduire la variabilité des coefficients de partage sédiment-eau suivant la nature du sédiment. Ce K_{oc} est spécifique à chaque produit chimique et est relié à l'affinité du composé envers le carbone organique.

L'équation proposée est :

$$K_{oc} = ([\text{sédiment}]/f_{oc})/[\text{eau}]$$

Où f_{oc} est la fraction organique en g/g de poids sec. D'après les données publiées, le log K_{oc} du TBT mesuré sous des conditions d'équilibre (laboratoire), varie de 4.3 à 5.0 (Maguire et al., 1985; Unger et al., 1988; Tas, 1993; Meador et al., 1997; Poerschmann et al., 1997). Ces valeurs sont calculées pour une eau de mer de salinité comprise entre 30-33 ‰ et des concentrations en organoétains élevées et peu réalistes par rapport à un site naturel. Il faudrait donc effectuer des mesures pour de très faibles concentrations soit de quelques nanogrammes par gramme et voir si la normalisation de K_p par rapport à K_{oc} est toujours possible. Il est à noter qu'aucun de ces auteurs n'a fourni une caractérisation finie de la matière organique contenue dans les sédiments expérimentaux.

Des études ont été également réalisées sur le terrain, les valeurs de K_{oc} estimées en terrain sont très variables et élevées par rapport à celles obtenues en laboratoire. Plusieurs études réalisées en milieu naturel rapportent des valeurs de $\log K_p$ de 2.7 à 4 (Seligman et al., 1989; Langston et al., 1995; Sarradin et al., 1995; Fent, 1996) et $\log K_{oc}$ de 5 à 5.7 (Langston et al., 1991). Ces variations de K_{oc} issus du terrain montrent que la normalisation de K_p par rapport à K_{oc} est à utiliser avec prudence et que la teneur en carbone organique totale n'est pas la seule composante à être considérée pour la sorption du TBT.

Phase minérale

Parallèlement aux travaux réalisés sur la matière organique, des études sur des sédiments naturels, riches en phase minérale mais pauvres en carbone organique indiquent que ces surfaces contribuent également à la sorption des organoétains dans les matrices naturelles. Weidenhaupt et al. (1997) ont démontré la formation de complexes entre le TBT et la fraction minérale du sédiment. La charge portée par l'étain permet de faire des liens ioniques avec des sites anioniques sur les surfaces minérales (processus d'échange cationique). Ces mêmes travaux ont également démontré la formation d'interactions hydrophobes sur les surfaces minérales, mais ces interactions sont moins importantes en comparaison des interactions ioniques. Pour des minéraux argileux, le coefficient de sorption décroît dans l'ordre de la montmorillonite (89 l/kg) > kaolinite (51 l/kg) > quartz (25 l/kg) (pH=6 et S=32‰). Par contre, si la valeur du coefficient K_p est normalisé par rapport à l'aire de surface (m^2/g), l'ordre d'affinité change et la valeur la plus basse est

déterminée pour la montmorillonite ($2,79 \times 10^{-3} \text{ l/m}^2$) et la plus élevée pour le sable de quartz ($8,04 \times 10^{-2} \text{ l/m}^2$). Par conséquent, la composition minéralogique mais aussi les paramètres physico-chimiques (capacité d'échange cationique, aire de surface, granulométrie...) modifie la valeur du coefficient de partage K_p (Hoch et al, 2002; Hoch et al., 2004; Bueno et al., 2001).

Dans le milieu naturel, le sédiment est composé d'une fraction minérale et d'une fraction organique (matière organique particulaire ou matière organique adsorbée sur la phase minérale). C'est pourquoi, sous les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire en utilisant les mêmes phases minérales, Hoch et al (2004) ont montré l'influence de la teneur en matière organique sur le processus d'adsorption du TBT sur des sédiments riches en argile. La valeur K_p augmentait de façon linéaire soit de 51 jusqu'à 2700 l/kg avec l'augmentation de la teneur en matière organique. Il faut remarquer que la valeur maximale se rapproche des valeurs calculées en milieu naturel. L'adsorption du TBT sur la matière organique semble s'effectuer par interactions ionique et hydrophobe mais l'importance relative de chacune d'elle est encore inconnue.

Actuellement, les recherches s'orientent vers la quantification du coefficient de partition. Weidenhaupt et al. (1997) estiment pouvoir déterminer la valeur de K_p à partir de l'équation suivante:

$$K_p = f_{\min} K_{\min} + f_{oc} K_{oc}$$

f : fractions minérale ou organique ; K : les coefficients d'adsorption.

Les valeurs du coefficient d'adsorption, K_{\min} , sont déterminées expérimentalement, par exemple pour la kaolinite, $\log K_{\min}$ est de 1.7. Pour le coefficient d'adsorption, K_{oc} , ce dernier est estimé à partir d'une équation empirique relié avec le coefficient octanol-eau : $\log K_{oc} = 0.82 \log K_{ow} - 0.16$ (Schwarzenbach et al., 1993). Dans cette étude, seulement deux processus d'adsorption ont été considérés : l'adsorption des cations organoétains et l'échange hydrophobe des espèces neutres d'organoétains TOT-OH. Les interactions entre les cations triorganoétains et la matière organique ne sont pas prises en compte. Ces interactions risquent de modifier les valeurs du coefficient K_{oc} .

D'autre part, d'autres recherches doivent être entreprises pour observer la contribution de la fraction organique et minérale dans la sorption du TBT. En comparant les valeurs K_p obtenues en laboratoire sur des sédiments argileux (29-70 L/kg) avec celles trouvées pour des sédiments riches en matière organique (8×10^3 - 23×10^3 L/kg), il semblerait que la matière organique ait une importante contribution par rapport à la phase minérale mais cette importance fluctue en fonction de la nature de la matière organique (Langston et al., 1995; Hoch et al., 2002). Une analyse du carbone organique total ne fournit pas d'information sur la nature de ce carbone, son degré de dégradation, d'aromaticité et ses capacités de liaison (Hoch et al., 2004). Tous ces paramètres sont à considérer afin de pouvoir prochainement quantifier le coefficient de partage du TBT sur la matière particulaire quelque soit le système étudié.

Paramètres physico-chimiques du milieu

Étant donné que les interactions entre le TBT et la phase solide impliquent des interactions ioniques et hydrophobes, il est évident que deux paramètres physico-chimiques sont essentiels dans l'influence de la sorption du TBT.

Le pH : cette variable influence d'une part, la spéciation du TBT (voir 2.2.1.1) et d'autre part, les charges disponibles sur les surfaces minérales et organiques. D'après les travaux récents de Hoch et al (2004) sur des sédiments naturels riches en argile, les valeurs les plus élevées de K_p se situent dans l'intervalle de $pH = 6-7$ ($S=30-32\%$). L'adsorption est importante car à cette intervalle de pH , le TBT est sous sa forme ionique (TBT^+) (voir 2.2.1.1) et sur les argiles, le nombre de charge négative est élevé (Weidenhaupt et al., 1997).

La salinité : ce facteur de salinité est particulièrement important pour les systèmes estuariens. Cependant, les résultats divergent. Certains auteurs ont observé une augmentation de l'adsorption du TBT avec une augmentation de la salinité (Randall et al., 1986 ; Langston et al., 1995). D'autre par contre, l'adsorption semblait diminuée (Unger, 1988 ; Weidenhaupt et al., 1997 ; Hoch, 2004). L'explication vient encore une fois de la nature du sédiment. Dans le cas de sédiment riche en argile, K_D diminue lorsque la salinité augmente. Une salinité élevée implique une force ionique importante et ainsi augmente la compétition entre les cations présents dans le milieu incluant le TBT.

Les paramètres environnementaux ne font que rendre encore plus complexe la compréhension et la quantification du coefficient de partage K_p . L'échange entre les différentes phases est spécifique au site considéré et actuellement, les caractéristiques des échanges doivent donc être déterminées pour chaque site.

Au sujet du dibutylétain (DBT) et du monobutylétain (MBT), les données sont très limitées. Toutefois en étudiant les échanges eau-sédiment, Dowson et al. (1993b) ont observé que le DBT reste majoritairement en solution et que le MBT a tendance à s'adsorber sur les particules. Leur coefficient ($\log K_p$) varie entre 2.2 à 4.66 suivant les conditions expérimentales. Comme pour le TBT, les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, salinité...) mais également la composition du sédiment (phase organique et minérale) influencent la sorption de ces deux composés (Hermosin et al., 1993; Hoch et al., 2003). D'après les travaux de Hoch et al (2003), le coefficient d'adsorption du DBT sur des sédiments riches en argile varie entre 12 et 40 ($L\ kg^{-1}$) sous des conditions marines (pH 8, 32‰).

En bref, la comparaison des valeurs K_p pour les trois butylétains met en évidence la chimie du composé joue un rôle prépondérant. La sorption du MBT, molécule la plus polaire, sera favorisée par les interactions ioniques, tandis que pour celle du TBT, l'hydrophobicité est le processus dominant. En reprenant l'équation de Weidenhaupt et al. (1997), on observe que la contribution des fractions minérales et organiques vis à vis de K_p varie suivant le composé organoétain considéré. Dans le cas du MBT, la charge de la

molécule est plus élevée (+3), il est donc fort probable que la composante minérale, voire, K_{\min} soit plus important que K_{oc} . Une étude de Hermosin et al. (1993) confirme que la dynamique du MBT dans les sédiments est étroitement reliée à celle des argiles présentes dans le sédiment.

2.4.2. SORPTION SUR LE MATÉRIEL PARTICULAIRE EN MILIEU MARIN



La complexité chimique de la matière particulaire et des sédiments naturels rend difficile l'interprétation du comportement de sorption et par conséquent des échanges entre les phases aqueuses et solides en milieu marin. Cependant, si l'on se réfère au coefficient de partage K_p détaillé précédemment et aux différentes études effectuées en milieu marin, il semblerait que l'adsorption soit le processus chimique le plus important pour l'élimination du TBT à partir de la colonne d'eau car les particules en suspension vont ensuite sédimenter (Quevauviller et al., 1990; Fent 1996). Selon Valkir et al. (1986), environ 95 % du TBT est lié aux particules dans la colonne d'eau, incluant le plancton.

Si l'on se réfère à la solubilité du TBT dans la phase aqueuse (0,5 mg Sn/L à pH = 7 dans l'eau de mer), celui-ci est peu soluble (Inaba et al., 1995). D'autre part, d'après les coefficients de partition, les valeurs de K_p restent toujours supérieures à celles de K_{DOC}

dans n'importe quel milieu naturel. Ainsi, le TBT a tendance à s'adsorber sur les particules plutôt que sur la matière organique dissoute. Néanmoins, il peut, dans certains cas (teneur en carbone organique dissous élevé), exister une compétition entre les complexations avec le matériel dissous et la sorption sur les particules. Cette compétition entre les deux phases peut conduire à une désorption du TBT des particules vers la colonne d'eau. D'autre part, des études réalisées en cette fois en eau douce montrent que plus de 90% du TBT se retrouve dans la phase dissoute ($<0.45 \mu\text{m}$) (Fent et al., 1995a ; Maguire, 2000).

Il faut noter que l'effet de la température sur le phénomène de sorption n'a pas été étudié. Cependant, la solubilité est directement liée à la température (Inaba et al., 1995) et moins le produit sera soluble plus celui-ci aura tendance à s'adsorber. Dans le cas de milieu de haute latitude, ce facteur peut être crucial.

2.5. PROCESSUS DE TRANSPORT

Une fois que le TBT intègre le compartiment dissous ou particulaire, celui-ci peut subir différents processus de transport.

2.5.1. FACTEUR DE DILUTION

Les molécules de TBT issues d'une source ponctuelle comme la coque d'un bateau peuvent subir une dilution par les mouvements de l'eau. Une étude de Maguire et al. (1987) sur la distribution du TBT dans le milieu marin montre que les concentrations de TBT peuvent fluctuer avec le cycle des marées. Ces mouvements transportent les butylétains vers le large (Evans et al., 1991; de Mora et al., 1989).

En plus de ce phénomène d'advection, le TBT issu du compartiment dissous peut effectuer un processus diffusif (diffusion moléculaire) soit au sein de la colonne d'eau, soit du compartiment sédimentaire vers la colonne d'eau ou inversement. La stratification de cette dernière influencera la diffusion.

2.5.2. TRANSPORT VERS LA MICROCOUCHE DE SURFACE

L'interface air-mer est une zone de transition qui influence l'échange des gaz, des liquides et des particules entre l'atmosphère et la colonne d'eau. Cette microcouche possède des caractéristiques chimiques, biologiques et physiques différentes de la colonne d'eau sous-jacente et influence le cycle géochimique des polluants pouvant exister dans le milieu aquatique (Harvey et al., 1972).

Cette couche est non seulement composée de molécules inertes comme les acides gras, polypeptides, polysaccharides, des tensioactifs naturels (Daumas et al., 1976 ; Hardy, 1982), mais également de bactéries, de microalgues et d'invertébrés formant la communauté neustonique. Elle est également enrichie en composés anthropiques comme les hydrocarbures et les métaux traces (Hardy et al., 1990; Garabetian et al., 1993).

La variabilité de la composition chimique de la microcouche est spatio-temporelle car sa formation dépendra de la nature de la matière organique dissoute dans la colonne d'eau sous-jacente (Marty et al., 1988) et du stress éolien variable dans le temps (Romano et al., 1991).

La présence de TBT dans la microcouche de surface a été rapportée dans les premières évaluations de la pollution des écosystèmes aquatiques par les organoétains où l'on a observé les concentrations les plus élevées (Cleary et al., 1991). Ces concentrations s'expliquent par son caractère hydrophobe et par la nature organique de l'interface eau-air qui favorise son accumulation (Gucinski et al., 1986). On parle alors d'enrichissement pouvant atteindre 40 000 fois la concentration du TBT dans la colonne d'eau. D'après les travaux de St Louis et al (2004), cette concentration peut être modifiée par la présence de phytoplancton et de turbulences pouvant ainsi engendrer une modification du transport et des processus de transformation des composés butylétains, notamment le transport vers l'atmosphère. À l'échelle de la microcouche de surface, cet échange eau-atmosphère est important car il modifie les niveaux de TBT dans cette matrice et par conséquent modifie le

stress toxique du TBT vis-à-vis du neuston et des organismes présents dans ce milieu. Malheureusement, aucun travail similaire n'a été conduit pour les métabolites DBT et MBT.

2.5.3. SEDIMENTATION

Comme il a déjà été mentionné, l'adsorption sur les particules est un des mécanismes le plus important pour l'élimination du TBT de la colonne d'eau *via* le sédiment. La sédimentation est un processus plus ou moins long suivant la taille de la particule, sa nature (organique ou minérale) et l'hydrodynamisme du milieu. D'autre part, certaines espèces benthiques vont également contribuer au transport du TBT vers le compartiment sédimentaire. Les organismes filtreurs captent les particules contaminées avant leur déposition (Langston et al., 1991). Les macrophytes fixées sur les substrats du fond sont aussi en mesure de capter le TBT dissous (Francois et al., 1989; Levine et al., 1990) en raison de leur grande surface exposée à la colonne d'eau et peuvent ensuite être broutés par les oursins et d'autres espèces macrobenthiques.

2.6. COMPARTIMENT DU BIOTE

Les organismes marins peuvent accumuler certaines substances chimiques en quantité dépassant de beaucoup leur concentration dans l'eau de mer. La bioaccumulation des contaminants désigne la capacité des organismes aquatiques à concentrer et à stocker les substances chimiques à partir de l'eau (bioconcentration) et de la nourriture (biomagnification). Ainsi, selon la composition de sa nourriture, les facteurs de concentration pour tel ou tel organisme et pour un produit donné peuvent varier d'un milieu à l'autre. La connaissance de ces mécanismes et l'évaluation de leur efficacité sont importantes si nous voulons évaluer le risque que peut représenter le phénomène de bioaccumulation pour l'environnement et l'homme.

2.6.1. COEFFICIENT DE PARTITION OCTANOL – EAU

Le degré d'échange d'une molécule organique entre l'eau et l'octanol est l'un des outils les plus utilisés dans la recherche environnementale. C'est une mesure d'hydrophobicité caractérisée par le coefficient de partition K_{ow} . Plusieurs processus sont reliés à ce paramètre tel que l'évaluation de la bioaccumulation (Di Toro et al., 1991).

Pour le TBT, plusieurs auteurs ont estimé cette constante qui varie suivant les conditions expérimentales et les méthodes de calcul. De nouveau, le pH, la composition ionique et la salinité influencent considérablement les valeurs (Arnold et al., 1997; Laughlin et al., 1986). Pour une eau de mer à pH 8, $\log K_{ow}$ du TBT se situe entre 3.7 et 4.4 (Laughlin et al., 1986; Tsuda et al., 1990; Tas, 1993; Arnold et al., 1997).

D'après l'échelle des valeurs du coefficient octanol - eau, le TBT a tendance à préférer les milieux lipidiques et cette propriété favorise son adsorption sur la matière organique et sa distribution dans les membranes biologiques. Plusieurs expériences réalisées sur un même organisme confirme cette affinité avec les lipides (Martin, 1989). Par exemple, l'accumulation du TBT dans les différents tissus des moules est corrélée, entre autre, à la composition lipidique des tissus (Laughlin et al., 1986; Pereira et al., 1999). Mais cette corrélation n'est pas toujours vérifiée suivant l'espèce étudiée. Pour un composé comme le TBT ainsi que ses métabolites, l'accumulation n'est pas un simple échange lipophile vers les tissus graisseux mais le résultat de différents mécanismes impliquant par exemple, la liaison des protéines au métal dans le foie et les reins (Langston, 1996; Meador, 2000).

2.6.2. BIOACCUMULATION EN MILIEU MARIN

L'ensemble des données sur les organoétains et leur bioaccumulation est assez complexe car ce processus dépend à la fois de facteurs environnementaux (biodisponibilité du contaminant, l'habitat...) et physiologiques (l'espèce, le stade de développement, le mode alimentaire, la capacité à dégrader et à éliminer le contaminant...) (Langston, 1996).

Voie de contamination

Le TBT assimilé par les organismes via l'eau (forme dissoute) est généralement considéré comme un risque écotoxicologique majeur. Le facteur de bioconcentration est défini comme étant le quotient de la concentration du produit dans l'organisme ou dans l'une de ces tissus ou organes par la concentration dans l'eau de mer là où l'organisme a été échantillonné. Brièvement, le TBT est bioconcentré entre autres par les bactéries, le plancton, les mollusques, les crustacés et les poissons (Blair et al., 1988; Laughlin et al., 1986; Waldock et al., 1983; Short et al., 1987). Les facteurs de bioconcentration (contamination par l'eau) varient dans de très grandes proportions sans qu'il soit possible de déterminer une fourchette de valeur par groupe d'espèces. Dans un article récent, Maguire (2000) montre que les facteurs de bioconcentration du TBT sont généralement très élevés avec des valeurs supérieures à 350 000 pour les algues, 100 000 pour certaines espèces de buccin, 500 000 pour les bivalves.

Chez les organismes supérieurs, invertébrés ou vertébrés, le taux d'accumulation dépend de la voie de contamination. On a constaté que pour de nombreuses espèces, la prise en charge du TBT à partir de nourriture contaminée (diète, sédiment) était plus grande que par prise directe *via* le milieu (phase dissoute). Chez les crustacés, comme le crabe, *Rhithropanopeus harrisii*, le facteur de bioconcentration est de 10 à 30 fois plus faible lorsque la contamination s'effectue par l'eau que par la nourriture. Ce phénomène a aussi été observé chez la moule bleue *Mytilus edulis*, qui accumule le TBT plus rapidement *via* la nourriture. C'est ainsi que les charges tissulaires atteintes au bout de 28 jours ont égalé celles accumulées *via* l'eau en 56 jours, les plus grandes charges étant retrouvées dans les viscères et les branchies de *M. edulis* (Laughlin et al., 1986).

Quant aux organismes benthiques comme les polychaètes et certains bivalves, l'assimilation du TBT lié aux sédiments est une route à considérer car le TBT lié au sédiment contribue à la charge accumulée dans le corps. Les travaux de Langston et al (1996) indiquent que 90% du TBT bioaccumulé dans les polychaètes, *Nereis diversicolor*, provenait du sédiment contaminé au TBT marqué. Le même résultat a été observé pour l'espèce *Scrobicularia plana* qui est considéré comme dépositivore (Langston et al., 1991). Tandis que pour les bivalves, *Ruditapes decussatus*, organisme suspensivore, l'assimilation du TBT par l'eau prédomine par rapport aux sédiments (Coelho et al., 2002a et b).

Le TBT présent dans la phase dissoute n'est donc pas la seule route de contamination et le TBT présent dans les sédiments et les organismes doivent également être considérés pour l'estimation des risques de toxicité du TBT envers un écosystème aquatique.

Plusieurs études sur la quantification du TBT dans les organismes démontrent que les organoétains ont tendance à se concentrer plus facilement dans le foie, le système digestif, les muscles et la graisse (Langston, 1996). Mais le mode de contamination influence la distribution du TBT dans les organismes. Par exemple, chez les gastéropodes, *Nucella lapillus*, le TBT assimilé via l'eau se concentre dans les branchies tandis que le TBT ingéré à partir de la nourriture se bioaccumule dans les glandes digestives (Bryan et al., 1989). Ces mêmes observations sont retrouvées pour la bivalve, *Ruditapes decussatus* (Coelho et al., 2002 a, b).

Capacité de dégradation

Le niveau de contamination dans les organismes dépendre également de la capacité de dégrader et d'éliminer le TBT bioconcentré (Meador, 2000). Cette aptitude est une caractéristique propre à l'espèce influencée par les mécanismes physiologiques et enzymatiques. Les mécanismes enzymatiques sont les moyens les plus efficaces de modification et d'élimination du TBT afin de réduire ses charges dans les tissus biologiques (Laughlin, 1996). Il a été démontré que la plupart des organismes aquatiques peuvent métaboliser le TBT (Fent, 1996). Le processus de dégradation est généralement associé à la présence d'un système d'oxygénases à fonction mixte (Mixed-Function Oxygenases

System, MFO) dépendantes du cytochrome P450 (Lee, 1991). La présence et l'activité (faible ou importante) de ce système ont été démontrées dans les tissus de plusieurs espèces de crustacés et de mollusques (Lee, 1991), d'échinodermes (den Besten, 1998), de poissons (Buhler et al., 1989) et de mammifères (Watanabe et al., 1989). Certains organismes, comme les mollusques, ayant une faible capacité à biodégrader le TBT, sont dits des bioaccumulateurs efficaces (Champ, 2000).

Biodisponibilité

La biodisponibilité est une clef déterminante pour les interactions avec les organismes. Certaines études démontrent que les interactions avec les substances humiques influencent la disponibilité des polluants envers les organismes et par conséquent, modifient les effets toxicologiques (Leversee et al., 1983; Kukkonen et al., 1987; Day et al., 1991). Dans ces études, la présence de matière organique dissoute comme les acides humiques diminuaient la bioconcentration et la toxicité des polluants pour des raisons de complexation discutées précédemment.

En ce qui concerne le TBT, très peu d'études sont disponibles. Fent et al. (1995b) ont observé que les acides humiques diminuaient la bioaccumulation du TBT chez les copépodes, *Daphnia* et les larves, *Thymallus*. Leurs données suggèrent que seul le TBT dissous sous forme libre peut être biodisponible car les interactions avec les acides humiques forment des complexes trop volumineux ou trop polaires pour pouvoir pénétrer à travers les membranes biologiques zooplanctoniques. Ainsi, la toxicité du TBT à des

concentrations très élevées de 6 µg/L s'en trouvait diminuée. Les travaux de Looser et al (2000) sur des larves de *Chironomus riparius* confirment également une réduction de la biodisponibilité du TBT par la présence de substances humiques dans l'eau porale. D'autres recherches doivent cependant être entreprises pour des concentrations plus proches de celles trouvées dans l'environnement (<100 ng/L⁻¹) surtout pour les espèces sensibles.

De la même façon que le TBT lié au carbone organique dissous, les produits chimiques liés aux particules en suspension ou dans le sédiment ont tendance à être moins disponibles pour la majorité des espèces vivantes (Staples et al., 1985; Forbes et al., 1998) étant donné que la spéciation s'en trouve modifiée, et ainsi, l'effet toxicologique du TBT peut être modifié, voire réduit. Par exemple, les études de Stronkhorst et al (1999) sur des sédiments argileux contaminés au TBT (32, 100, 1000, 3200 et 10000 ng Sn/g dry weight sédiment) démontrent que ces sédiments réduisent fortement la biodisponibilité du TBT et ainsi sa toxicité vis-à-vis de l'espèce d'oursin, *Echinocardium*, et de l'amphipode *Corophium volutator*.

2.6.3. TBT ET LES RÉSEAUX TROPHIQUES

Le transfert du TBT dans les réseaux trophiques est encore très peu étudié mais revient à l'ordre du jour depuis que des études traitant sur l'écosystème et le TBT ont montré des concentrations élevées dans les tissus d'organismes supérieurs comme les

mammifères marins (Ariese et al., 1998; Smith et al., 1991 ; St Louis et al., 2000). Ces valeurs élevées chez ces prédateurs sont un risque pour l'animal en lui-même et les consommateurs notamment, les humains.

Il est vrai que certains organismes accumulent le TBT à des niveaux élevés et peuvent être une source de contamination pour leurs prédateurs. Toutefois, les nombreuses études sur les différents types d'organismes ont démontré que la débutylation s'observait rapidement dans le réseau trophique, ainsi, les organismes situés dans les maillons supérieurs ont moins de risques d'accumulation. En terme de bilan de masse, la faible biomagnification de TBT le long de la chaîne trophique nous fait croire qu'il y a plus de recyclage par l'ensemble des organismes vivants que de séquestration (Gray, 2002). Si le métabolisme et les processus d'élimination ne sont pas affectés par le stress toxique du TBT, les teneurs en butylétains au sein de ces organismes devraient décliner rapidement, quand l'assimilation cesse (Fent, 1996). Actuellement, le rôle toxicologique du TBT sur les organismes supérieurs tels que les mammifères marins est encore mal connus et reste à comprendre. C'est pourquoi, il est encore impossible de savoir si le TBT accumulé dans ces organismes est dû à une assimilation récente de TBT par ces individus ou par une déficience du système métabolique empêchant ainsi l'élimination du TBT.

2.7. PERSISTANCE DU TBT

2.7.1. LA COLONNE D'EAU

La persistance du TBT dans l'eau a largement été étudiée (Maguire et al., 1985; Fent, 1996) et va dépendre en partie des différents facteurs biotiques et abiotiques élaborés précédemment (processus de dégradation, adsorption sur les particules, accumulation dans les organismes...).

Des estimations sur la persistance du TBT ont indiqué que la concentration du composé diminuait rapidement dans la colonne d'eau et ce, grâce à deux processus prépondérants : l'adsorption du TBT sur les particules et la biodégradation (Seligman et al., 1996). Dans une eau de mer riche en matière en suspension, la dégradation par l'activité biologique était de 86% en hiver et 90% en été, avec un temps de demie-vie pour le TBT de 6 à 37 jours (Watanabe et al., 1992). Sous des conditions expérimentales et pour des eaux estuariennes, le temps de demie-vie a été évalué entre 4 à 14 jours (Huggett et al., 1992). Pour des eaux douces et marines situées au Canada, Maguire et al (1986) ont estimé un temps de demie-vie de plusieurs mois. La persistance du TBT dans la colonne d'eau va naturellement dépendre de plusieurs facteurs environnementaux : la latitude, la présence ou pas d'organismes capables de dégrader le TBT, le degré d'ensoleillement et les saisons de l'année influençant les températures (Chaumery et al., 2001).

La basse température est susceptible d'accroître le $t_{1/2}$ du TBT dans la colonne d'eau en ralentissant les processus métaboliques responsables de son élimination. Thain et al. (1987) ont observé une demie-vie de 60 jours dans l'eau à 5°C et de 6 jours dans une eau à 25°C. D'autres expériences effectuées en mésocosmes démontrent que les basses températures (-6°C) limitent la dégradation (Adelman et al., 1990). Il est probable que les températures froides ralentissent le métabolisme général des microorganismes non thermorégulés capables de dégrader le TBT (Olsen et al., 1986; Adelman et al., 1990).

2.7.2. SEDIMENT

Le réservoir sédimentaire du TBT est important si l'on considère sa résistance à la dégradation. En contraste des vitesses d'élimination rapides observées dans la colonne d'eau et dans les études de laboratoire sur le matériel en suspension, le temps nécessaire à la dégradation du TBT dans les sédiments a été estimée à plusieurs années (de Mora et al., 1997). Une étude en Nouvelle Zélande montre que le TBT est présent à 30 cm de profondeur dans un sédiment âgé de 10 ans (de Mora et al., 1989). Plus récemment, à Newport, des concentrations en TBT de l'ordre du 100 ng Sn/g ont été mesurées à plus de 80 cm de profondeur (âge sédimentaire non disponible) (Wade et al., 2004). Ces études prouvent la persistance du TBT dans les sédiments naturels.

Dans la colonne d'eau, la débutylation du TBT s'effectue soit par processus abiotiques tels que la photolyse, la volatilisation (limité à la couche de surface) (section 2.2.1) soit par biodégradation, surtout par les microorganismes (bactérie, algue) (section 2.2.2). Dans le compartiment sédimentaire, le mécanisme de débutylation est moins clair ou du moins les processus responsables de cette débutylation (biotique ou abiotique) sont peu connus. Des travaux en laboratoire de Stang et al (1992) sur des sédiments variés (sableux, fins, vaseux) ont démontré d'une part que la nature du sédiment influençait la cinétique de dégradation du TBT ($<1\mu\text{g/g}$) et d'autre part, que la teneur en matière organique favorisait la dégradation. D'après les résultats, la vitesse de dégradation diminuait dans l'ordre suivant : vaseux très riches en matière organique > fins riche en matière organiques > fins > sableux. En utilisant des sédiments argileux riches en matière organique en milieu axénique (dépourvu de faune microbienne), les auteurs ont démontré l'existence d'une dégradation abiotique du TBT à l'interface eau-sédiment. Des mécanismes chimiques seraient à l'origine de cette dégradation. Par exemple : les argiles servent de catalyseurs à plusieurs réactions chimiques (oxydation des amines aromatiques, décarboxylation des acides gras, etc...) (Laszlo, 1985; Soma et al., 1989) et pourraient être impliqués. Les auteurs concluent qu'en milieu naturel, cette dégradation abiotique est combinée à une dégradation biotique à partir de la faune microbienne.

Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour tenter d'élucider les processus de dégradation sous l'interface eau-sédiment mais également dans les sédiments anoxiques. En effet, une étude sur les sédiments de la baie de San Diego a montré que le $t_{1/2}$ augmentait de

116 jours à 815 jours suivant les conditions d'oxygénation (Stang et al., 1986). Dans les sédiments anoxiques, le $t_{1/2}$ semble se situer autour d'une dizaine d'années (Dowson, 1996).

Mieux comprendre la dégradation permettra de comprendre les processus responsables de la persistance du TBT dans le sédiment. Actuellement, la seule explication est que les sédiments de surface peuvent être amenés vers des sédiments plus profonds sous des conditions anaérobies où la vitesse de dégradation est ralentie. Dans les endroits où la vitesse de sédimentation est importante, les sédiments de surface s'enfouissent rapidement, sous des conditions anaérobies, le TBT est plus lentement dégradé.

Dans l'environnement, il existe d'autres contaminants dits persistants dans les sédiments. C'est le cas des contaminants organiques hydrophobes, tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En fait, des micro-organismes présents dans les sédiments sont capables de les dégrader. Cependant, la vitesse de biodégradation de ces composés diminue avec le temps. Après plusieurs années, leur élimination est quasi nulle. Ces produits sont sujets au phénomène de séquestration qui rendent les composés moins disponibles et cause l'incapacité des microorganismes à les dégrader entièrement. D'après les propriétés chimiques du TBT, ce dernier se comporte à la fois comme un composé organique et un composé ionique. Il réagit avec la matière minérale et organique sédimentaire. La séquestration pour le TBT peut expliquer la persistance de cet organométal. D'autre part, le sédiment est sujet à de nombreuses réactions chimiques souvent irréversibles (oxydoréduction, polymérisation...) et si le TBT participe à de telles réactions, la molécule initiale s'en trouvera transformée. Le processus de séquestration

dépend des mécanismes de sorption/désorption et des facteurs chimiques environnementaux.

Les études relatives à la sorption/désorption du TBT montrent certes une forte affinité du TBT avec le sédiment mais également une désorption du TBT variant encore une fois en fonction des caractéristiques sédimentaires et des paramètres physicochimiques du milieu (pH, salinité) (Langston et al., 1995, Hoch et al., 2002; Berg et al., 2001). Tous ces travaux sont effectués sous des conditions expérimentales, à des concentrations proches du milieu naturel mais dans une échelle de temps relativement courte soit une expérience de 24 à 72 heures. Langston et al (1995) précise toutefois que la matière organique influence la désorption en liant très fortement le TBT et par conséquent cette matière organique participe à la séquestration du TBT. D'autre part, si l'on compare les valeurs des coefficients de partage estimées au laboratoire sur des sédiments non vieillis avec celles mesurées en milieu naturel sur du vieux sédiment, ces dernières sont toujours plus élevées. Cela peut suggérer une séquestration du TBT dans le milieu naturel en fonction du temps et des conditions environnementales. Le sédiment renferme différentes composantes (organique et/ou minérale) de structures et de propriétés chimiques distinctes. Ces composantes interagissent avec les composés organiques hydrophobes en terme de liaisons chimiques, de sorption et de vitesse. La séquestration est la combinaison de tous ces phénomènes (Luthy et al., 1997). Les études relatives à ce sujet mentionnent une sorption en deux temps : un processus initial de sorption rapide et réversible suivi par une période de sorption plus lente s'étalant sur plusieurs semaines, des mois, voire des années. Cette dernière étape entraîne la formation d'une fraction du composé résistante à la désorption et

donc persistante dans l'environnement (Karickhoff et al., 1980 ; Pignatello et al., 1989). Dans le cas du TBT, l'adsorption observée en laboratoire pourrait correspondre au processus initial de sorption rapide et réversible et la période de sorption plus lente n'est probablement pas considérée dans les expériences. Cette séquestration doit être étudiée de façon plus approfondie pour l'évaluation des risques vis à vis de l'environnement. La séquestration influence directement la persistance du TBT mais également sa biodisponibilité pour les organismes. Si effectivement, il y a séquestration, est-ce un mécanisme limité dans le temps et variable suivant les conditions environnementales ?

Toutes ces connaissances bibliographiques ont donc permis d'élaborer un modèle conceptuel illustrant les différents compartiments et les mécanismes à prendre en considération dans le modèle biogéochimique des butylétains. Elles démontrent également que certains processus subis par le contaminant comme la sorption dépendent étroitement des conditions environnementales propres au milieu étudié. C'est pourquoi, pour la réalisation d'une modélisation quantitative dans le fjord du Saguenay, il était absolument nécessaire d'obtenir des données de terrain. Ces données vont nous permettre d'obtenir de l'information à la fois qualitative et quantitative. Par exemple, quelle est l'importance des processus de sorption, de bioaccumulation et/ou de sédimentation mais aussi de dégradation dans la distribution des butylétains dans le fjord du Saguenay ? Plus spécifiquement, y-a-t-il une influence de la température sur les mécanismes de sorption dans le cas d'un milieu de haute latitude ? Les données obtenues à partir des organismes pélagiques et benthiques pourront nous informer sur la bioaccumulation des butylétains

dans les différents organismes mais aussi savoir si il y a une bioamplification vers les organismes supérieurs du réseau trophique. Sur le plan quantitatif, les données acquises vont permettre de déterminer différentes constantes d'équilibre. Par exemple, le coefficient de partition eau-sédiment (k_p). En effet, la complexité des échanges entre les différentes phases nous obligent à déterminer des coefficients de partition eau-sédiment spécifiques au site et pour les trois butylétains (TBT, DBT, MBT). Des facteurs de bioconcentration, de bioaccumulation *via* le sédiment (BSAF) pourront être obtenus à partir des données des organismes.

Les trois prochains chapitres sont la synthèse des données de terrain obtenues dans le fjord du Saguenay. Chacun des chapitres traite de la distribution des butylétains dans un compartiment (colonne d'eau, sédiment) ou sous-compartiment (seston, benthos) de l'écosystème du fjord.

CHAPITRE II

BUTYLÉTAÏNS DANS LES EAUX DU FJORD DU

SAGUENAY (CANADA) :

MENACE POUR L'ÉCOSYSTÈME D'UN MILIEU

SEMI-FERMÉ ?

L. Viglino, É. Pelletier

(Manuscrit accepté au Journal of Water Science/Revue des sciences de l'eau)

Résumé

Dans le cadre d'une étude sur le comportement des butylétains dans les milieux côtiers froids, des échantillons d'eau, de matière particulaire en suspension et de seston (phyto- et zooplancton) ont été prélevés à huit (8) stations le long du fjord du Saguenay (Canada) et dans la baie des Ha! Ha! en mai 2001. Les concentrations en butylétains totaux (MBT + DBT + TBT) étaient significativement plus élevées en surface (26 à 206 ng Sn L⁻¹) que dans les échantillons de fond (7 à 30 ng Sn L⁻¹). Les niveaux trouvés à l'embouchure du fjord étaient deux fois plus élevés que ceux observés dans son axe principal et 5 fois plus élevés que ceux dans la baie des Ha! Ha! dont les concentrations variaient de 40 à 55 ng Sn L⁻¹ avec les plus élevées à proximité de Port Alfred. Le tributylétain (TBT) est toujours le composé minoritaire, que ce soit dans les eaux de surface (de 1 à 5%) ou dans la couche d'eau profonde (5 à 24%). Le dibutylétain (DBT) domine dans les deux masses d'eau avec des proportions d'environ 85 % pour la surface et de 34 à 90% au fond. Le monobutylétain (MBT) est présent dans toute la colonne d'eau avec des pourcentages fluctuant de 4 à 15% dans les eaux de surface et de 2 à 46% dans les eaux profondes. Les butylétains sont également présents dans tous les échantillons de seston. En surface, les concentrations des métabolites (DBT + MBT) sont plus élevées (25 à 59 ng Sn g⁻¹) que celles du TBT (10 et 20 ng Sn g⁻¹). Dans la couche de fond, le TBT est relativement majoritaire dans le seston avec des concentrations similaires entre les stations d'environ 30 ng Sn g⁻¹. Les facteurs de bioconcentration obtenus à partir des données du seston confirment que les niveaux de TBT dans l'eau sont suffisants pour induire une

bioaccumulation par étape au sein de la chaîne alimentaire. Enfin, les concentrations en TBT dans la colonne d'eau semblent bien au-dessus du niveau susceptible de perturber l'écosystème en causant des effets chroniques sur la reproduction de plusieurs organismes ou en affaiblissant leurs systèmes immunitaires.

Abstract

In order to understand the fate of butyltin compounds in cold coastal ecosystems, samples of water, suspended particulate matter and seston (phyto- and zoo-plankton) were taken in the Saguenay Fjord, a deep and narrow glacial valley filled with seawater from the St. Lawrence Estuary (Canada) and used as a navigation channel to reach an upstream industrial area. On one hand, this study was designed to evaluate butyltin contamination level of waters of the Fjord. On the other hand, the samples were used to better understand the behaviour of tributyltin (TBT) and its breakdown products (dibutyltin (DBT), monobutyltin (MBT)) in the water column and its associated ecosystem. In addition, this study enabled us to establish if concentrations found in the Fjord may represent a toxic threat for the biota. The water sampling was carried out at 8 stations and various depths along the Saguenay Fjord and in the Baie des Ha! Ha! in May 2001. During this same expedition, samples of seston were also collected at 5 and 70 m depth for the same stations. Butyltins were extracted according to a well defined protocol and quantified by gas chromatograph - mass spectrometry (GC-MS) on a Finnigan PolarisQ Ion Trap GC/MSn operated in single ion monitoring (SIM). In the water column, concentrations of total butyltins (MBT + DBT + TBT) were significantly higher in surface samples (26 to 206 ng Sn L⁻¹) than in deep samples (7 to 30 ng Sn L⁻¹) ($p < 0,02$). The levels found at the mouth of the Fjord were twice higher than those observed in its main axis and 5 times higher than those in the Baie des Ha! Ha! where concentrations varied from 40 to 55 ng Sn L⁻¹ with

highest values near Port Alfred. Tributyltin (TBT) is always a minor component in water surface (from 1 to 5%) as well as in the deep water layer (5 to 24%). Dibutyltin (DBT) dominates in the two water masses with proportions of approximately 85 % for surface and from 34 to 90% at the bottom. Monobutyltin (MBT) is present in all the water column with percentages fluctuating from 4 to 15% in surface water and from 2 to 46% in deep water. Butyltin compounds are also present in all the seston samples. In the surface layer, concentrations of metabolites (DBT + MBT) are higher (25 to 59 ng Sn g⁻¹) than TBT (10 to 20 ng Sn g⁻¹). However, TBT dominated in the deep samples (70 m depth) with similar concentrations between stations of approximately 30 ng Sn g⁻¹.

This study presents first proof of the butyltin contamination of Saguenay Fjord with levels typically reported for contaminated coastal areas. The shipping traffic is considered as the main source of continuous butyltin inputs, essentially TBT but industrial activities located along the St-Lawrence Estuary are suspected of generating the release of significant quantities of DBT and thus contributing to the total reservoir of butyltins. The particular oceanographic conditions of the Saguenay Fjord (tidal cycles, strong stratification of water column) are responsible for the variation of concentrations between stations but also between depths. In addition, results observed in this study (high bioconcentration factors) confirm the affinity of TBT for particulate matter compared to its metabolite, DBT. The chemical properties of TBT (low solubility, high water-sediment and water-octanol partition coefficients) are such that processes of sorption and bioaccumulation in organisms are favoured. Bioconcentration factors calculated from seston data confirmed that the levels of TBT in water are sufficient to induce a stepwise bioaccumulation throughout the food

chain. Consequently, suspended particular matter and organisms are the two compartments responsible for the TBT elimination from the water column to sediment. On the contrary, because of its higher solubility and a water-sediment partition coefficient lower than TBT, DBT is the major compound in the dissolved phase and its behaviour is influenced by hydrographic conditions. Lastly, TBT concentrations in the water column seem well above the level likely to disturb the ecosystem by causing chronic effects on the reproduction of several organisms or by disturbing their immune systems.

INTRODUCTION

Depuis près d'une trentaine d'années, le tributylétain (TBT) est un polluant reconnu du milieu marin [MAGUIRE (2000)]. Largement utilisé comme biocide dans les peintures antisalissures, ce composé a reçu une attention particulière dès la fin des années 70, en raison de ses effets dévastateurs sur les organismes marins, plus particulièrement les mollusques, les bivalves [ALZIEU *et al.* (2000)] et les gastéropodes [GIBBS *et al.* (1988)].

Malgré la mise en place d'une réglementation sur l'usage des peintures à base de TBT dans plusieurs pays et ce, depuis les années 1980, ces peintures continuent d'être utilisées sur les navires >25m mais aussi dans les pays encore non réglementés ayant pour conséquence une contamination ubiquiste et persistante par les butylétains avec une menace toxique envers tous les écosystèmes marins mondiaux [MICHEL et AVERTY (2001); SUDARYANTO *et al.* (2002)]. Sa présence n'est pas seulement détectée dans les zones côtières mais également dans les environnements océaniques et bathyaux à des teneurs parfois élevées [HOCH (2001)]. Or, le TBT est connu pour être toxique même à de très faibles concentrations de l'ordre de 1 à 20 ng L⁻¹ [FENT (1996)].

Dans le milieu naturel, le TBT peut subir une débutylation successive en dibutylétain (DBT) puis en monobutylétain (MBT), deux métabolites apparemment moins toxiques, permettant ainsi l'élimination graduelle du TBT. Relativement rapide dans la colonne d'eau [MAGUIRE et TKACZ (1985)], ce processus est fortement ralenti dans le compartiment sédimentaire rendant ainsi le TBT plus persistant et plus particulièrement dans les milieux

froids ($<10^{\circ}\text{C}$) [De MORA et PELLETIER (1997)]. Par conséquence, ces sites contaminés représentent une source potentiel de contamination à long terme pour l'écosystème aquatique [HARRIS *et al.* (1996)]. D'autant plus que certaines régions arctiques et sub-arctiques semblent fortement contaminées [STRAND *et al.* (2003); ST LOUIS *et al.* (1997)].

Bien que le TBT soit toxique à faibles concentrations et bien qu'il soit très persistant dans le sédiment, il n'existe encore aucune étude approfondie sur le TBT et ses produits de dégradation (DBT, MBT) décrivant et prévoyant leur distribution et leurs effets en milieu marin en général, et en milieu côtier froid en particulier. C'est dans une telle perspective que le fjord du Saguenay a été choisi pour une étude sur le comportement des butylétains dans un écosystème côtier nordique et semi-fermé. Deux précédentes études menées dans ce fjord ont bien démontré la présence ubiquiste des butylétains aussi bien dans les organismes benthiques que dans les sédiments, mais également leur persistance et le risque toxicologique relativement élevé envers tout le biote [VIGLINO *et al.* (2004); VIGLINO *et al.* (soumis)]. Tenter de modéliser le comportement des butylétains dans un écosystème aquatique de grande taille exige également des connaissances sur leur distribution et devenir dans la colonne d'eau. Compte tenu de l'absence de données, une troisième étude dont les résultats sont présentés dans cet article, a été réalisée dans la colonne d'eau du fjord du Saguenay. Cette étude nous a permis d'une part, d'évaluer la contamination des eaux du fjord et d'autre part, de tenter de mieux comprendre le cheminement du TBT et de ces produits de dégradation dans ce compartiment de

l'écosystème et enfin d'établir si les concentrations retrouvées pourraient représenter une menace pour le biote.

MÉTHODOLOGIE

Échantillonnage

Fin mai 2001, une expédition océanographique s'est déroulée dans le fjord du Saguenay à bord de l'*Alcide-C-Horth* (un chalutier de 33 m utilisé par l'université du Québec). L'échantillonnage a été effectué dans l'estuaire du Saint-Laurent à proximité de l'embouchure du fjord (SL1), dans l'axe principal du fjord (FJ0, SAG-30, SAG-16) et enfin dans la baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09, SAG-07 et SAG-02) (Figure 1). Après avoir effectué des profils de pH, température-salinité pour chacune des stations, l'eau a été prélevée à l'aide de bouteilles Niskin de 5 et 12 litres (préalablement nettoyées puis rincées avec l'eau à échantillonner) aux profondeurs 0, 5, 10, 50 et 100 m (excepté pour la station SAG-02 où seul les échantillons de surface ont été effectués). L'eau des bouteilles Niskin a été sous-échantillonnée pour les mesures du matériel particulaire en suspension, du carbone organique particulaire ainsi que pour la détermination des butylétains. Les échantillons ont été réalisés en triplicata et le coefficient de variation pour les MPS est de 5%, pour le COP de 2% et le rapport C/N de 3%.

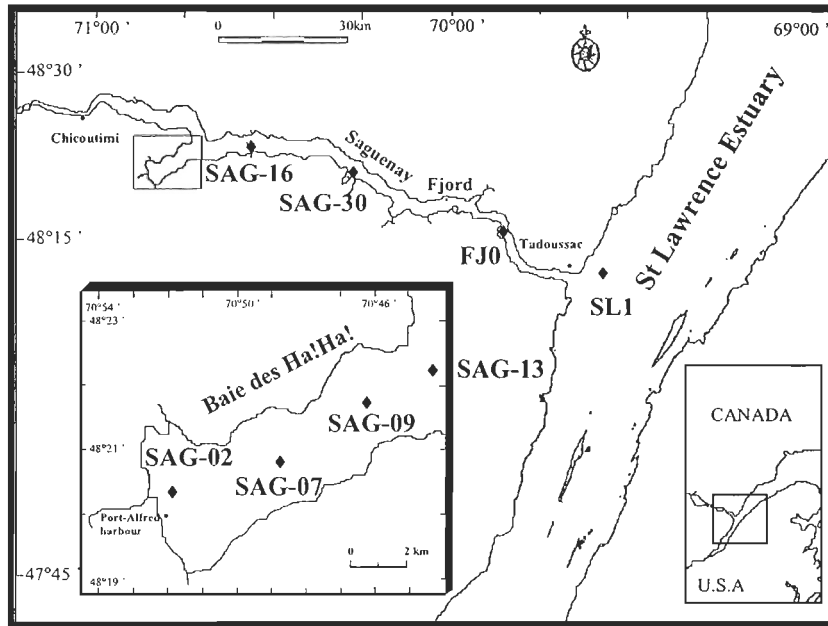


Figure 1 : Localisation des stations échantillonnées dans l'estuaire du Saint-Laurent, le fjord du Saguenay et la baie des Ha!Ha!.

Figure 1 : Location of sampled stations in the St. Lawrence Estuary, the Saguenay Fjord and the Baie des Ha! Ha!.

Pendant cette même mission, des échantillons de plancton ont été récoltés à l'aide d'un filet d'un filet remorqué à une vitesse de 2 nœuds pendant 15 minutes (maille: 180 μm) à 5 m de profondeur pour les stations SAG-02, 09, 13, 16 et 30 et à 70 m aux stations SAG-09, 13 et 16 (Figure 1). Ces échantillons biologiques ont été conservés à -20°C pour la détermination ultérieure des butylétains. Pendant l'échantillonnage du plancton, le filet a été parfois colmaté par des agrégats phytoplanctoniques en raison d'un bloom de printemps. Ainsi, les échantillons de surface sont en partie composés de cellules phytoplanctoniques avec du zooplancton tandis que ceux prélevés à 70 m sont principalement composés de zooplancton de taille supérieure à 180 μm . Étant donné que la composition planctonique n'a pas été déterminée, ces échantillons sont appelés «seston» ci-après.

Analyses chimiques

Pour des raisons d'optimisation des analyses, les butylétains de la colonne d'eau ont été extraits immédiatement après l'échantillonnage directement à bord de *l'Alcide-C-Horth* et selon la méthode modifiée de MICHEL et AVERTY (1991). Un volume d'eau de 2 L non filtrée (important pour la suite) a été placé dans une ampoule à décanter (en utilisant 3 ampoules par profondeur pour une volume total de 6 litres). Une fois le pH ajusté à 5,5 par de l'acide nitrique et l'addition de 0,1 ml d'une solution aqueuse à 4% de tétraéthylborate de sodium (NaBEt_4), l'ampoule a été agitée manuellement et vigoureusement pendant 5

min. Un mélange de 10 ml d'iso-octane:pentane (1:4) a été ensuite ajouté, suivi d'une nouvelle agitation de 10 min. Après un temps de décantation de 30 min et l'ajout de 100 μ l de tétrabutylétain (TeBuSn) comme standard interne, la phase organique a été récupérée puis transférée dans un tube conique (12 ml) afin de réduire le volume sous azote jusqu'à 0,5 ml. Un volume de 0,5 ml de dichlorométhane (pour éliminer les risques de sorption sur le verre) a été additionné à l'extrait avant que celui-ci soit stocké dans une fiole ambrée à -20°C pour les analyses chimiques au laboratoire.

L'extraction des butylétains sur le seston a été réalisée en laboratoire à partir de la méthode de CHAU *et al* (1997a) tel que modifiée et déjà décrite dans une précédente étude [VIGLINO *et al.* (soumis)].

Quantification: Une première analyse a permis de constater que parmi les butylétains, le tributylétain était présent dans chaque extrait mais difficilement quantifiable. C'est pourquoi dans le but d'optimiser la quantification du TBT dans les échantillons et d'éliminer le dichlorométhane, les extraits dans les trois fioles ambrées correspondant à la même station et même profondeur ont été réunies dans un même tube conique et le volume réduit sous azote à 0,2 mL. Le dosage des butylétains (1,0 μ L de l'extrait) a été effectué avec un chromatographe à gaz couplé à un spectromètre de masse (Finnigan PolarisQ Ion Trap GC/MS) fonctionnant en recherche d'ions spécifiques SIM (single ion monitoring) et selon des conditions opératoires décrites précédemment [VIGLINO *et al.* (2004)]. La limite de détection instrumentale était de 1,5 pg Sn/ μ L injecté pour le TBT, DBT et le MBT ce qui correspondait à une limite de détection de la méthode de 0,15 ng Sn/L pour chacun des composés. L'identification des butylétains était basée sur leur spectre de masse et leur

temps de rétention. La quantification des aires était établie par rapport au standard interne (TeBuSn). Comme il n'existe pas de standard certifié pour ce type d'échantillon, le rendement de la méthode a été quantifié à partir d'une solution d'eau originaire du fjord du Saguenay additionnée d'une solution de butylétains (MBT + DBT + TBT) de concentration de 60 ng Sn/L. Les taux de récupération ($n = 6$) ont été de $72 \pm 7\%$ (moy \pm DS) pour le TBT, $83 \pm 5\%$ pour le DBT et $82 \pm 4\%$ pour le MBT. Les données ci-dessous n'ont pas été corrigées par rapport à ce rendement.

Analyses statistiques

Une ANOVA à un facteur avec un test paramétrique de Tukey (Software®SPSS 9.0) a été utilisée afin de déterminer des différences significatives entre les sites ou entre les échantillons de surface et ceux de la masse d'eau profonde.

RÉSULTATS

Caractéristiques des eaux du fjord

Les caractéristiques physico-chimiques des masses d'eau du fjord échantillonnées dans cette étude sont similaires à celles rapportées dans des études antérieures [SCHAFER

et al. (1990); PELLETIER *et al.* (1999)]. La figure 2 illustre le profil salinité/température typique de la station SAG-09 montrant une colonne d'eau fortement stratifiée, composée de deux masses d'eau tel que retrouvée à toutes les autres stations. En surface, on observe une mince lentille d'eau peu salée avec un gradient de salinité de l'amont vers l'aval. Dans la baie des Ha! Ha!, la salinité moyenne en surface était de $3,2 \pm 0,4\text{‰}$ (moy \pm DS) et pour le fjord de $7,9 \pm 0,3\text{‰}$. Cette différence est causée par un mélange des eaux douces s'écoulant du bassin de drainage (les rivières Ha!Ha! et à Mars) et des eaux salées en provenance du fleuve [SCHAFER *et al.* (1990)]. La température de cette couche de surface est sujette aux variations saisonnières, avec une température moyenne dans le fjord de $7,8 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ et pour la baie de $10,2 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ au moment de notre échantillonnage quoique cette masse d'eau peut atteindre une température de 16°C en été [SHAFER *et al.* (1990)]. Sous cette couche d'eau saumâtre se profile une masse d'eau salée, plus dense et homogène possédant une salinité stable toute l'année ($29,3 \pm 0,4\text{‰}$) avec une température moyenne de $1,2 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Le pH (non présenté) ne varie pas entre les stations mais on observe une légère différence entre les deux masses d'eau avec une valeur moyenne de $7,2 \pm 0,3$ pour la couche de surface et $7,6 \pm 0,1$ pour la couche profonde.

L'abondance de la matière particulaire en suspension (MPS) pour la couche de surface dans le Saint-Laurent est en moyenne de $12,4 \text{ mg L}^{-1}$, valeur supérieure à celles retrouvées dans la fjord et la Baie des Ha! Ha! (tableau 1).

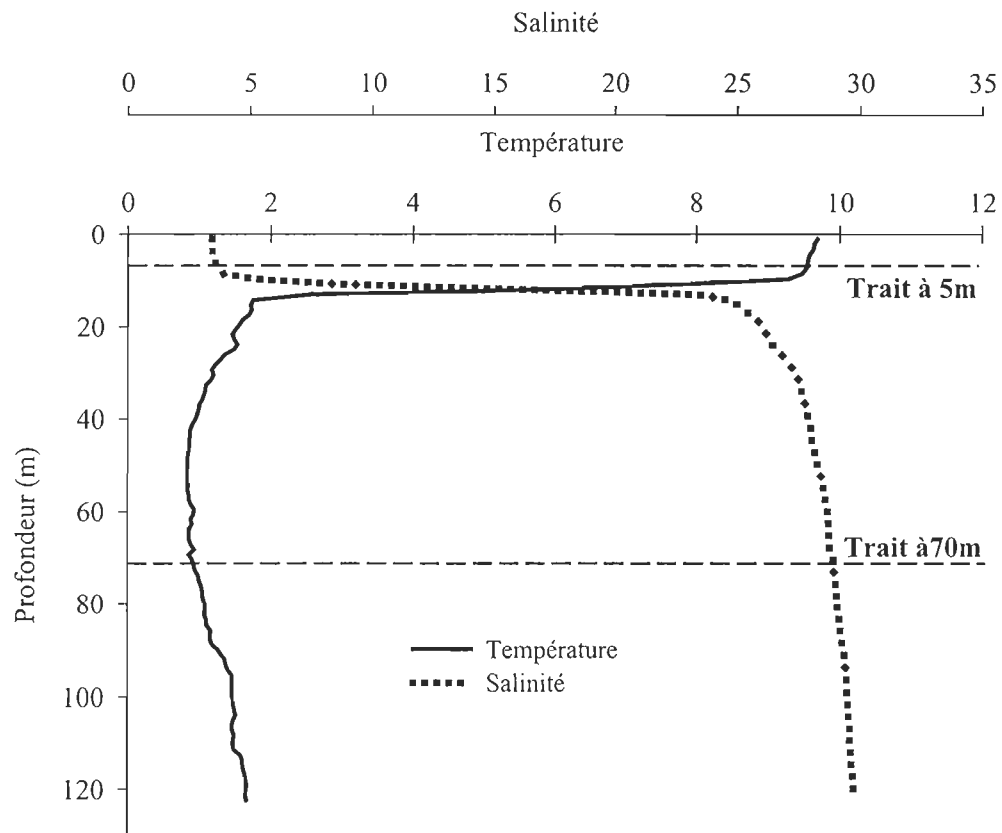


Figure 2 : Salinité et température de la colonne d'eau au centre de la baie des Ha! Ha!.

Figure 2 :Salinity and temperature profiles in the water column of the Baie des Ha! Ha!.

Tableau 1. Concentrations moyenne (n=3) de la matière en suspension, MPS (mg L⁻¹), du carbone organique, COP (µg L⁻¹) ainsi que le rapport C/N à différentes profondeurs pour les stations du St-Laurent, du fjord du Saguenay et de la baie.

Table 1 : Mean concentrations of suspended particulate mater, MPS (mg L⁻¹), organic carbon, COP (µg L⁻¹) and the C/N ratio at different depths for stations in St. Lawrence Estuary, the Saguenay Fjord, and the Baie Ha! Ha!.

St-LAURENT			FJORD SAGUENAY				BAIE DES HA! HA!		
Profondeur		SL1	FJ0	SAG-30	SAG-16	SAG-13	SAG-09	SAG-07	SAG-02
0 m	MPS	11,6	4,8	4,5	3,7	3,9	4,6	4,3	6,2
	COP	729	359	333	541	618	791	2164	1293
	C/N	10,9	6,6	13,4	14,2	13,1	12,1	7,9	8,5
5 m	MPS	13,2	7,7	3,6	3,8	4,4	4,2	4,2	8,3
	COP	696	356	466	545	612	665	733	238
	C/N	9,9	8,7	15,3	16	12,9	13,2	12,5	11,6
10 m	MPS	12,5	10,4	7,6	8,7	5,5	6,6	8,1	9
	COP	629	330	240	216	542	599	241	96
	C/N	9,3	7,3	11,5	13,5	14,5	15,2	14,6	15,2
50 m	MPS	-	-	9,8	10,3	8,9	9,8	9,7	-
	COP	-	-	172	134	137	127	98	-
	C/N	-	-	16,1	15,8	21	28,6	12,9	-
Fond	MPS	-	-	10,6	10,4	10	9,3	9,9	-
	COP	-	-	145	85	99	93	93	-
	C/N	-	-	24,3	19,1	13,1	20,8	14,3	-

Ces dernières varient peu entre les stations mais augmentent avec la profondeur, particulièrement dans la couche de surface (0-10 m) où la valeur moyenne à 0 m est de 4,6 mg L⁻¹ et atteint un maximum de 8 mg L⁻¹ à 10 m, profondeur où se situe la zone d'interface eau saumâtre-eau salée [ANDERSSON *et al.* (2001)]. Pour la couche d'eau profonde, l'abondance de matière en suspension reste homogène avec une valeur moyenne de 9,8 mg L⁻¹. Les mesures de carbone organique particulaire (COP) indiquent clairement que les particules des eaux de surface sont nettement plus riches en carbone organique que celles de la couche profonde (tableau 1). Ces résultats soulignent le caractère plutôt minéral du matériel en suspension se trouvant dans la couche d'eau profonde résultant probablement de la minéralisation de la matière organique au cours de sa chute.

D'autre part, les valeurs retrouvées à la surface sont nettement supérieures aux données fournies par THERRIAULT *et al.* (1984) indiquant des valeurs de l'ordre de 150 à 200 µg L⁻¹ pour des mesures effectuées en août. La présence d'un bloom lors de notre échantillonnage peut expliquer ces valeurs plus élevées à la surface tandis que celles mesurées dans la couche de fond sont plus homogènes et coïncident avec des études précédentes [PELLETIER *et al.* (1999)].

Globalement, le rapport C/N semble indiquer la présence de matière organique particulaire d'origine marine pour l'estuaire et d'origine plutôt terrestre pour le fjord du Saguenay (tableau 1). Toutefois, des valeurs plus faibles suggérant une production marine planctonique se retrouvent aux stations correspondant à un carbone organique particulaire élevé ce qui confirme l'hypothèse d'un bloom algale lors de l'échantillonnage.

Butylétains dans la colonne d'eau

Les butylétains ont été détectés dans tous les échantillons analysés avec des concentrations en butylétains totaux (MBT + DBT + TBT) significativement plus élevées en surface (26 à 206 ng Sn L⁻¹) que dans les échantillons de fond (7 à 30 ng Sn L⁻¹) ($p \leq 0,02$) (figure 3). À la surface, les concentrations les plus élevées s'observent dans l'estuaire du St-Laurent (SL1).

Les niveaux trouvés dans le St-Laurent sont deux fois plus élevés que ceux observés dans l'axe principal du fjord et 5 fois plus élevés que ceux dans la baie des Ha! Ha! dont les concentrations varient de 40 à 55 ng Sn L⁻¹ avec les plus élevées vers les stations proches de l'installation portuaire de Port Alfred (SAG-07 et SAG-02). Les concentrations obtenues pour les échantillons de fond sont toujours plus faibles que celles de surface quelque soit la station. Cette différence est tout de même moins importante aux stations les plus en amont du Saguenay (figure 3). Concernant les proportions entre les différentes espèces de butylétains (TBT, DBT, MBT), le TBT est toujours le composé minoritaire, que ce soit dans les eaux de surface avec des pourcentages variant de 1 à 5% ou dans la couche d'eau profonde (5 à 24%). Le dibutylétain (DBT) domine dans les deux masses d'eau avec des proportions d'environ 85 % pour la surface et de 34 à 90% au fond (figure 4). Le MBT est également présent à travers toute la colonne d'eau avec des pourcentages fluctuant de 4 à 15% dans les eaux de surface et de 2 à 46% dans les eaux profondes.

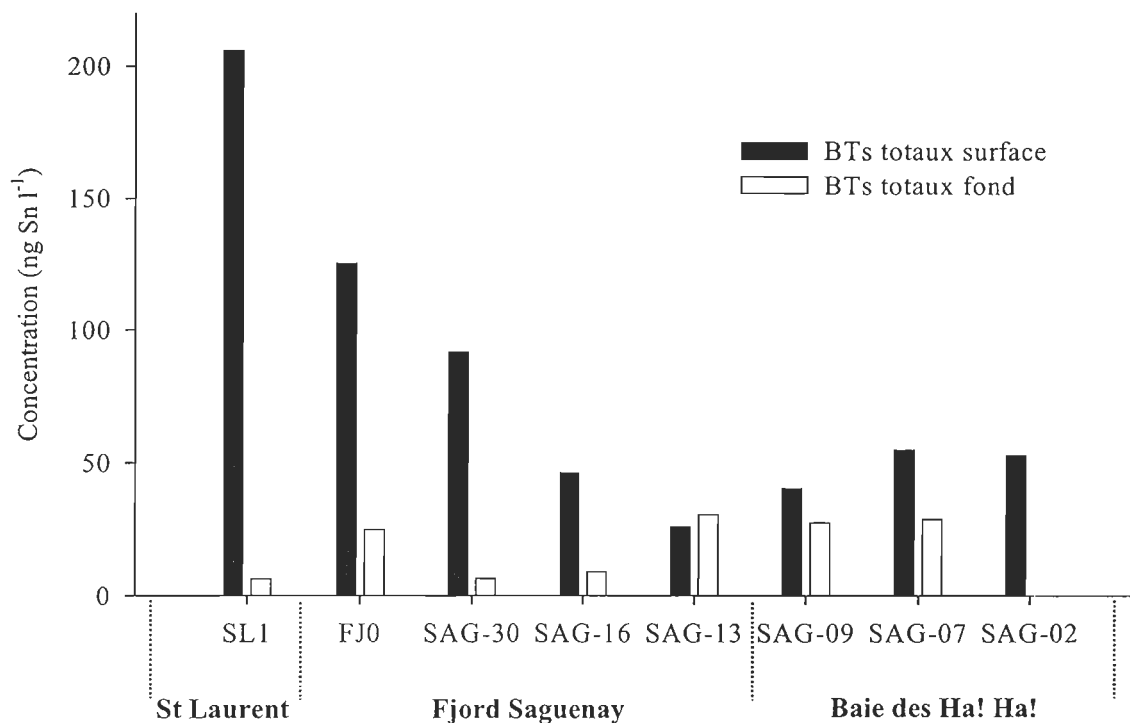


Figure 3 : Concentrations (ng Sn l⁻¹) des butylétains totaux dans les eaux de surface et profondes à l'embouchure du fjord du Saguenay (SL1), dans l'axe principal du fjord du Saguenay (FJ0, SAG-30, SAG-16) et dans la baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 et SAG-07, SAG-02).

Figure 3 : Concentrations (ng Sn l⁻¹) of total butyltins in surface and deep waters sampled at the mouth of the Saguenay Fjord (SL1), along the main axis of the Fjord (FJ0, SAG-30, SAG-16) and in the Baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 et SAG-07, SAG-02).

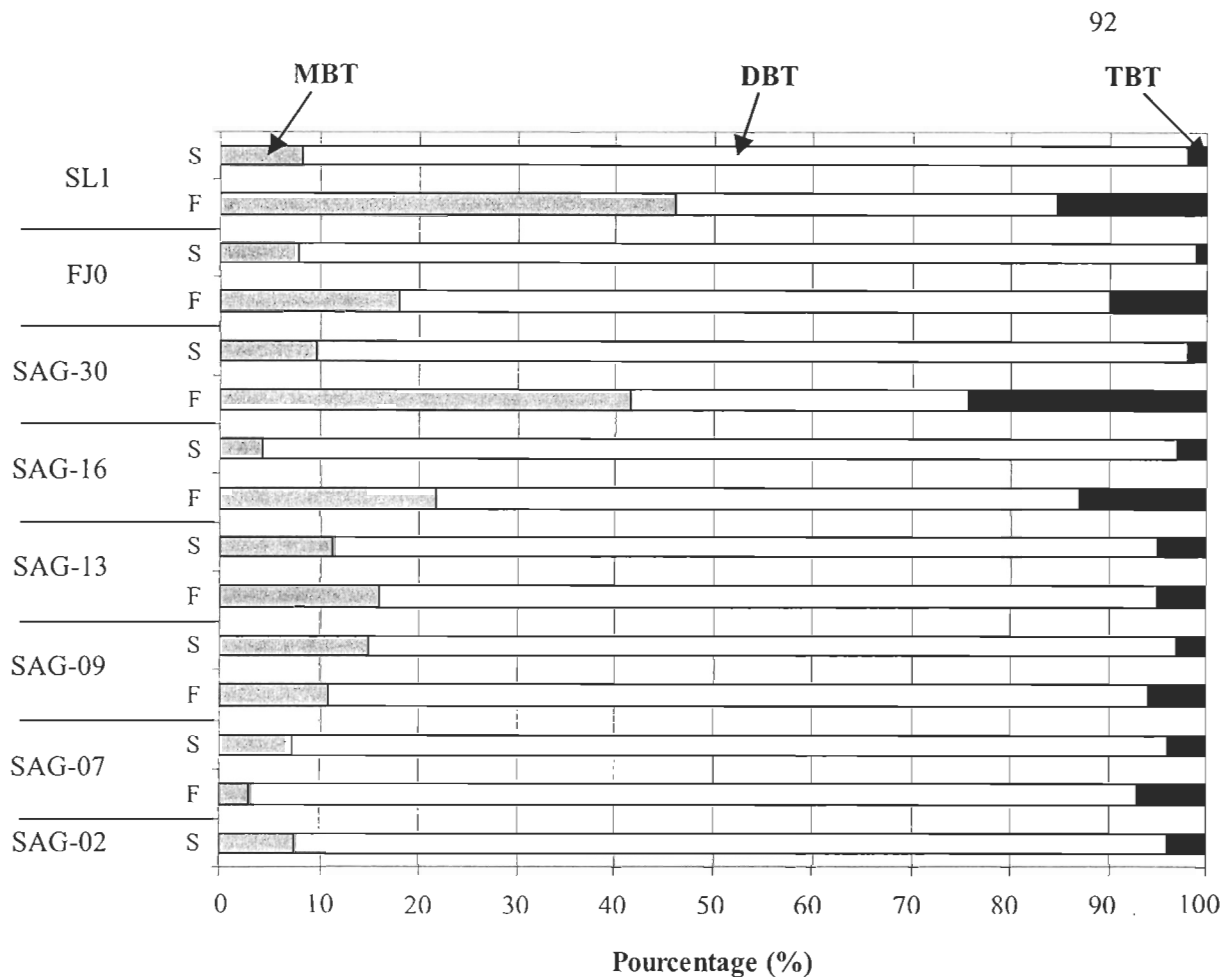


Figure 4: Pourcentages (%) des espèces de butylétains (MBT, DBT, TBT) dans les eaux de surface et profondes à l'embouchure du fjord du Saguenay (SL1), dans l'axe principal du fjord du Saguenay (FJ0, SAG-30, SAG-16) et dans la baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09, SAG-07, SAG-02).

Figure 4: Percentages (%) of butyltin species (MBT, DBT, TBT) in surface and deep waters sampled at the mouth of the Saguenay Fjord (SL1), along the main axis of the Fjord (FJ0, SAG-30, SAG-16) and in the Baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 et SAG-07, SAG-02).

Butylétains dans le seston

Les butylétains sont également présents dans tous les échantillons de seston (tableau 2). En surface, les concentrations des métabolites (DBT, MBT) sont plus élevées que celles du TBT, elles varient peu entre les stations et sont de 30 à 58 ng Sn g⁻¹ pour le DBT, de 25 à 39 ng Sn g⁻¹ pour le MBT tandis que les concentrations du TBT se distribuent entre 10 et 20 ng Sn g⁻¹. À l'inverse, dans la couche de fond, le TBT est relativement majoritaire avec des concentrations similaires entre les stations soit de 30 à 32 ng Sn g⁻¹.

Facteurs de bioconcentration (BCF)

Les facteurs de bioconcentration représentent le rapport entre la concentration dans le seston et celle trouvée dans la colonne d'eau correspondante [ng Sn g⁻¹ poids humide]/ [ng Sn ml⁻¹ d'eau]. Ces facteurs ont été calculés pour chacun des composés de butylétains à la fois pour les échantillons de surface et ceux à 70 m (tableau 2).

Dans les eaux de surface, les BCF_{TBT} sont les plus élevés ($6,7 \times 10^3$ à $1,3 \times 10^4$) comparés aux facteurs des métabolites (BCF_{DBT} et BCF_{MBT}) qui varient de $2,8 \times 10^2$ à $1,4 \times 10^3$ pour le MBT et $7,0 \times 10^2$ à $1,5 \times 10^3$ pour le DBT. Aucune différence significative n'a été observée entre les différentes stations, et ce, pour les trois composés ($p \leq 0,05$).

Tableau 2. Concentrations des butylétains dans le seston (ng Sn/g poids humide) et dans l'eau (ng Sn/ml) de la couche de surface (S) et profonde (F) collectés dans l'axe principal du fjord et dans la baie des Ha! Ha!. Estimation des facteurs de bioconcentration à partir de ces mêmes échantillons (BCF = [seston]/ [eau]).

Table 2 : Concentration of butyltins in seston (ng Sn/g wet weight) and in water (ng Sn/ml) in the surface (S) and deep (F) layers collected in the main axis of the Fjord and the Baie des Ha! Ha!. Bioconcentration factor estimated for the same samples (BCF = [seston]/[water]).

		FJORD SAGUENAY									BAIE DES HA! HA!					
		SAG-30			SAG-16			SAG-13			SAG-09			SAG-02		
		Seston	Eau	BCF	Seston	Eau	BCF	Seston	Eau	BCF	Seston	Eau	BCF	Seston	Eau	BCF
MBT	S	25	0,09	2,8 x 10 ²	28	0,02	1,4 x 10 ³	35	0,03	1,2 x 10 ³	27	0,06	4,5 x 10 ²	39	0,04	9,8 x 10 ²
	F				15	0,02	7,5 x 10 ²	19	0,05	3,8 x 10 ²	22	0,03	7,3 x 10 ²			
DBT	S	58	0,081	7,2 x 10 ²	30	0,04	7,0 x 10 ²	32	0,02	1,5 x 10 ³	34	0,03	1,1 x 10 ³	49	0,05	1,0 x 10 ³
	F				10	0,06	1,6 x 10 ²	20	0,06	3,1 x 10 ²	30	0,05	5,7 x 10 ²			
TBT	S	20	0,001	1,3 x 10 ⁴	11	0,004	9,2 x 10 ³	17	0,001	1,1 x 10 ⁴	11	0,004	9,2 x 10 ³	10	0,001	6,7 x 10 ³
	F				32	0,001	2,1 x 10 ⁴	30	0,001	2,0 x 10 ⁴	31	0,001	2,1 x 10 ⁴			

Concernant les échantillons collectés dans la couche d'eau profonde, les BCF_{TBT} sont constants entre les stations ($2,0$ à $2,1 \times 10^4$) mais significativement deux fois plus élevés que ceux des eaux de surface ($p \leq 0,001$). Pour le DBT, les valeurs varient entre $1,6$ et $5,7 \times 10^2$, valeurs significativement plus faibles que celles trouvées dans les eaux de surface ($p \leq 0,02$) (tableau 2). Enfin pour le MBT, les valeurs sont similaires à celles observées dans les eaux de surface et varient entre $3,8$ et $7,5 \times 10^2$.

Estimation des concentrations de butylétains sur la matière particulaire

Pour des raisons de limite de détection de la méthode analytique, les concentrations des butylétains n'ont pu être obtenues directement sur la matière particulaire en suspension (MPS). Cependant, en utilisant les coefficients de partition eau-sédiment (K_d) et les concentrations de chacune des espèces chimiques dans l'eau, une estimation de la quantité de TBT, DBT et MBT a pu être établie pour la MPS de la couche de surface et des eaux profondes. Les résultats sont rassemblés au tableau 3. Les concentrations en TBT particulaire varient relativement peu entre les stations de même qu'en fonction de la profondeur. Les valeurs se situent entre 13 et 22 ng Sn g^{-1} (poids sec) pour la couche surface et 11 - 27 ng Sn g^{-1} pour la couche profonde.

Tableau 3. Estimation de la concentration (ng Sn/g) de chaque espèce de butylétains (TBT, DBT, MBT) dans la matière particulaire présente dans la couche de surface (S) et profonde (F) pour les stations du fjord du Saguenay et dans la baie des Ha! Ha!.

Table 3: Estimation of the concentration (ng Sn/g) of each butyltin species (TBT, DBT, MBT) in the particulate matter present in the surface (S) and deep (F) layers for stations in the Saguenay Fjord and in the Baie des Ha! Ha!.

		SAGUENAY FJORD		BAIE DES HA! HA!		
		SAG-30	SAG-16	SAG-13	SAG-09	SAG-02
MBT ¹	S	29	6	10	19	13
	F	-	6,4	16	10	-
DBT ²	S	49	26	13	18	28
	F	-	3,6	14	14	-
TBT ³	S	16	13	13	22	20
	F	-	13	16	18	-

$$^1 [\text{MBT}]_{\text{part}} = K_d (\text{MBT})(\text{L/g}) \times [\text{MBT}]_{\text{eau}(\text{ng/L})}, (K_d \text{ tiré de DOWSON et al (1993)})$$

$$^2 [\text{DBT}]_{\text{part}} = K_d (\text{DBT})(\text{L/g}) \times [\text{DBT}]_{\text{eau}(\text{ng/L})}, (K_d \text{ tiré de VIGLINO et al (2004)})$$

$$^3 [\text{TBT}]_{\text{part}} = K_d (\text{TBT})(\text{L/g}) \times [\text{TBT}]_{\text{eau}(\text{ng/L})}, (K_d \text{ tiré de VIGLINO et al (2004)})$$

Pour le DBT, il y a une variation des concentrations entre les stations mais également en fonction de la profondeur, les concentrations les plus élevées sont situées à la surface soit des concentrations variant de 19 à 68 ng Sn g⁻¹ et pour la couche profonde, de 1,4 à 15 ng Sn g⁻¹. Enfin, les niveaux de MBT varient aussi en fonction des stations et de la profondeur (7 à 29 ng Sn g⁻¹ pour la surface et de 3 à 16 ng Sn g⁻¹ pour les eaux profondes).

DISCUSSION

État de contamination

Cette étude présente les premières évidences sur la contamination des butylétains dans la colonne d'eau du fjord du Saguenay. Si l'on considère les butylétains totaux, les niveaux présents dans le Saint-Laurent et en aval du fjord sont comparables à ceux observés dans plusieurs eaux côtières mondiales et canadiennes exposées à un trafic maritime modéré [MICHEL *et al.* (2001); GOMEZ-ARIZA *et al.* (2001); GUI-BIN *et al.* (2001)]. Les niveaux observés dans la Baie des Ha! Ha! sont similaires à ceux trouvés dans les eaux océaniques, mais également dans un fjord norvégien, Oslofjord, de caractéristiques océanographiques proches de celles du Saguenay et où les niveaux variaient de 5 à 47 ng Sn l⁻¹ [FØLSVIK *et al.* (2002)]. Le trafic maritime présent dans le Saint-Laurent, dix fois

supérieur à celui du fjord, pourrait expliquer les niveaux importants en butylétains des eaux de surface de l'estuaire. Mais il faut signaler que ces niveaux sont particulièrement élevés en DBT. Certes, le DBT provient en partie de la dégradation du TBT mais la présence d'une source secondaire en DBT n'est pas à exclure sachant que ce composé est utilisé dans une large gamme d'activités industrielles, notamment dans la fabrication des plastiques, activité présente en amont du Saint Laurent [CHAU *et al.* (1997b); DABOVAL & DARTOIS (1997)]. Dans le fjord, les niveaux les plus élevés sont présents uniquement dans les eaux de surface à l'embouchure (FJ0, SAG-30) puis une décroissance des concentrations s'observe à la station SAG-16. Ce gradient des concentrations peut s'expliquer en partie par l'intrusion des eaux contaminées du Saint-Laurent dans le fjord sous l'influence des marées. Ce processus hydrodynamique permet un échange régulier entre les masses d'eau de l'estuaire du St-Laurent et le fjord du Saguenay avec toutefois une influence dans le fjord diminuant de l'aval vers l'amont suivant l'intensité des marées [SHAFER *et al.* (1990); De LADURANTAYE *et al.* (1984)].

Le caractère fortement stratifié de la colonne d'eau dans le fjord du Saguenay conduit à une advection limitée entre les deux masses d'eau et peut expliquer la différence de niveaux de contamination des butylétains observée entre la masse d'eau de surface et celle de la couche profonde. En effet, la présence d'une pycnocline permanente réduit les mélanges entre la couche d'eau saumâtre à la surface et la masse d'eau plus salée, plus froide et moins contaminée au fond [TEN HALLERS-TJABBES *et al.* (2003)]. C'est principalement la matière particulaire en suspension (vivante ou inerte) qui permet un transport des butylétains. Les butylétains sorbés sur cette matière peuvent être échangés

entre les deux masses d'eau soit par la sédimentation des particules ou soit par la migration verticale nycthémerale des espèces zooplanctoniques présentes dans le fjord [RAINVILLE (1979)]. C'est pourquoi, les résultats ne montrent aucune différence significative entre les concentrations en butylétains des échantillons du seston des deux couches ($p \leq 0,05$).

Dans la baie des Ha!Ha! les niveaux observés s'expliquent non pas par l'influence de la contamination du Saint-Laurent mais par la présence d'une installation portuaire où accostent de nombreux bateaux commerciaux [VIGLINO *et al.* (2004)]. Tout comme dans l'axe principal du fjord, la colonne d'eau de la baie est stratifiée ce qui explique les différences de contamination observées entre les deux masses d'eau excepté à la station SAG-13 située à la frontière de l'axe principale du fjord et de la baie, zone à régime plus turbulent où l'advection est donc plus importante [SCHAFER *et al.* (1990)].

À la lumière de ces résultats, les niveaux observés en aval du fjord seraient l'empreinte du Saint Laurent tandis que les niveaux dans la baie représenteraient la contamination locale dû aux passages des bateaux dans le fjord jusqu'aux installations du port Alfred.

Dynamique des butylétains

Si l'on considère la distribution des espèces de butylétains (TBT, DBT, MBT), cette étude se démarque des autres études réalisées dans les eaux côtières. En effet, généralement, le TBT est soit le composé majoritaire, soit présent à des niveaux similaires à ceux du DBT et du MBT [GOMEZ-ARIZA *et al.* (2001); GUI-BIN *et al.* (2001)]. Dans le

cas du fjord, le DBT est le composé majoritaire dans la colonne d'eau et le TBT est présent à de très faibles pourcentages (1 à 5% dans les eaux de surface). D'autre part, cette distribution dans la colonne d'eau se différencie de celles observées dans le sédiment et les organismes du fjord qui démontraient la prédominance du TBT [VIGLINO *et al.* (2004); VIGLINO *et al.* (soumis)]. Compte tenu de ces observations, les résultats obtenus dans cette étude (par exemple les facteurs de bioconcentration élevés) confirment que le TBT a plus d'affinité pour la matière particulaire que son métabolite, le DBT.

Sous les conditions physico-chimiques du fjord (pH, salinité, température...), les propriétés chimiques du TBT sont telles que les processus de sorption sur le matériel particulaire et de bioaccumulation dans les organismes sont favorisés. En effet, principalement sous forme d'hydroxyde (TBTOH) et de chlorure de TBT (TBTCl), celui-ci présente une faible solubilité et des coefficients de partition eau-sédiment ($1,0 \times 10^4$ à $1,2 \times 10^4$ L kg⁻¹) et eau-octanol élevés ($K_{OW} = 5000$ à 7000) [ARNOLD *et al.* (1997); LAUGHLIN *et al.* (1986); VIGLINO *et al.* (2004)]. Les BCF_{TBT} dans la couche profonde sont deux fois plus élevés que ceux de la couche de surface et inversement pour BCF_{DBT} . Il y a donc plus de TBT dans les organismes capturés à 70 m par rapport à ceux capturés en surface bien que les concentrations totales en butylétains dans le seston ne varient pas en fonction de la profondeur [VIGLINO *et al.* (soumis)]. Ainsi, la bioaccumulation du TBT semble un facteur plus important dans la couche profonde et cette observation peut résulter d'une différence dans la nature de l'échantillon du seston entre les deux couches. À la surface, le phytoplancton prédominait et celui-ci est connu pour dégrader le TBT en DBT tandis que le zooplancton majoritaire à 70 m tendrait à bioaccumuler surtout le TBT avec

des capacités de dégradation moins importantes [ST-LOUIS *et al.* (1997); TSANG *et al.* (1999)]. Notre étude antérieure sur les espèces benthiques tend à montrer que les petits crustacés qui composent le zooplancton sont de bons bioaccumulateurs du TBT [VIGLINO *et al.*, (soumis)].

L'étude réalisée sur les sédiments du fjord a révélé que presque 90% du TBT libéré chaque année dans le système aquatique se déposait par la suite sur le sédiment [VIGLINO *et al.* (2004)] impliquant un transport vertical important vers le compartiment sédimentaire. Une des particularités essentielles du fjord est la présence d'une interface turbide située dans la pycnocline au sein de laquelle la matière en suspension participe à d'intenses processus d'adsorption et de séquestration [ANDERSSON *et al.* (2001)]. Cette caractéristique associée à la sorption élevée du TBT sur la matière en suspension pourrait expliquer l'importance du sédiment en tant que réservoir du TBT via la sédimentation des particules.

Les produits de dégradation du TBT dominent dans la colonne d'eau, essentiellement du DBT à des niveaux élevés et principalement dans la phase dissoute compte tenu des très faibles teneurs en MPS. D'autre part, les facteurs de bioconcentration du DBT sont dix fois moins élevés que ceux du TBT dans la couche de surface et 50 fois plus faibles dans la couche de fond révélant ainsi une accumulation par le seston moins importante du DBT que le TBT. De même, les concentrations de DBT estimées sur le particulaire inerte diminuent avec la profondeur. Ces observations résultent d'une solubilité plus élevée et d'un coefficient de partition eau-sédiment plus faible que le TBT [HOCH *et al.* (2003); LAUGHLIN *et al.* (1986)].

Pour tenter de mieux illustrer l'affinité du TBT pour le particulaire ainsi que l'affinité du DBT avec le dissous, la figure 5 rassemble les pourcentages de TBT et DBT calculés dans les différents compartiments présents dans le fjord (dissous, particulaire, seston, benthos...). Les pourcentages dans l'eau, le particulaire et le seston sont issus de cette étude tandis que ceux présents dans le benthos et le sédiment proviennent des études ultérieures [VIGLINO *et al.* (2004); VIGLINO *et al.* (soumis)].

Ainsi, l'augmentation du pourcentage du TBT à travers la colonne d'eau jusqu'au sédiment résulte entre autres de la désorption du DBT.

Bien que peu étudié en raison probablement de sa faible toxicité comparée à celles du TBT et DBT, le MBT est également présent dans tous les compartiments à un faible pourcentage mais il semble avoir une affinité préférentielle pour la matière en suspension. Cette observation coïncide avec des travaux déjà réalisés sur la sorption du MBT démontrant que ce mécanisme dépend à la fois de la charge cationique présente sur la molécule de MBT et des caractéristiques de la matière en suspension [DOWSON *et al.* (1993); OHTSUBO (1999)].

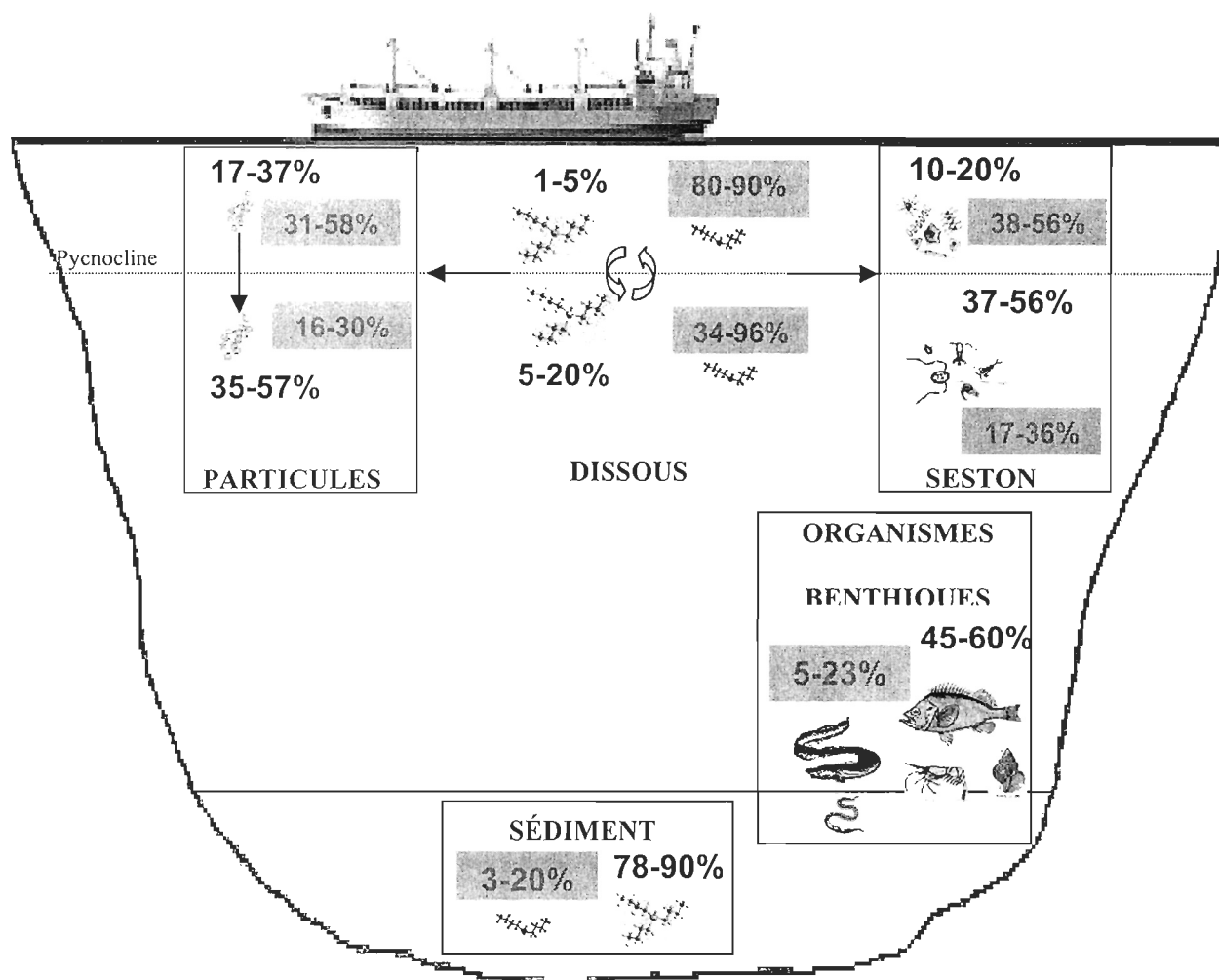


Figure 5: Schéma résumant les proportions (%) (min-max) de TBT et DBT dans chaque compartiment de l'écosystème du fjord du Saguenay, soit : la colonne d'eau (dissous, matières particulaires), le sédiment et les organismes benthiques. Les valeurs en noir représentent le pourcentage du TBT et celles en gris le DBT présents dans chacun des sous-compartiments.

Toxicité des butylétains

L'accumulation des butylétains au sein du réseau trophique du Saguenay a déjà été observée et discutée dans une précédente étude révélant une contamination ubiquiste dans tous les organismes, et ce, à des concentrations variant de 8 à 1483 ng Sn g⁻¹ (poids sec) [VIGLINO *et al.* (soumis)]. Les concentrations en TBT présentes dans la colonne d'eau semblent bien au-dessus du niveau susceptible de perturber l'écosystème en causant des effets chroniques sur la reproduction de plusieurs organismes ou affaiblissant leurs systèmes immunitaires [FENT (1996); ALZIEU (2000); ST-JEAN *et al.* (2002a et b)]. Les facteurs de bioconcentration obtenus à partir des données du seston confirment que les niveaux de TBT dans l'eau sont également suffisants pour induire une bioaccumulation par étape au sein de la chaîne alimentaire. Certaines études démontrent certes une toxicité du DBT mais inférieure à celle du TBT pour certains organismes tels que les algues ou organismes benthiques [HUANG *et al.* (1996); FARGAŠOVÀ (1998)]. Mais des travaux récents démontrent des effets immunotoxiques du DBT égaux ou même supérieurs à ceux du TBT que ce soit chez les invertébrés que chez les organismes supérieurs [ST-JEAN *et al.* (2002 a et b); O'HALLORAN *et al.* (1998); NAKATA *et al.* (2002)].

Dans le fjord, les organismes aquatiques sont exposés aux deux contaminants TBT et DBT, l'interaction des deux composés sur le système immunitaire devrait être envisagé à savoir la présence ou pas d'une additivité de la toxicité des deux composés

immunotoxiques. À notre connaissance, il n'existe encore aucune étude traitant des interactions potentielles entre TBT et DBT, cela reste un domaine à explorer.

CONCLUSION

Nos travaux montrent que les butylétains étaient présents dans toute la colonne d'eau du fjord du Saguenay fin mai 2001 à des concentrations variables mais toujours plus élevées dans la couche de surface. Ce phénomène semble permanent puisque des analyses de butylétains effectuées en mai 2000 aux mêmes stations montrent le même profil (L. Viglino, données non publiées). Le trafic maritime constitue une source d'apport continue de butylétains, essentiellement le TBT mais les activités industrielles situées le long du fleuve du Saint-Laurent sont soupçonnées d'engendrer le relargage de quantités non négligeables de DBT et de contribuer au bilan global des butylétains.

Les caractéristiques environnementales du fjord ainsi que les propriétés chimiques distinctes pour le TBT et le DBT influencent le devenir de ces deux composés dans la colonne d'eau. Le mécanisme de sorption sur la matière particulaire (vivante, inerte) ainsi que la bioaccumulation sont deux mécanismes responsables de l'élimination du TBT de la colonne d'eau *via* le sédiment. Le DBT est le composé principal dans la phase dissoute et son cheminement est influencé par les mouvements des masses d'eau. Enfin, les niveaux détectés de TBT et DBT dans la colonne d'eau sont suffisants pour induire une toxicité sur les organismes du réseau trophique du fjord du Saguenay.

Remerciements : Les auteurs tiennent à remercier le capitaine, les membres de l'équipage du navire *Alcide C. Horth* et toute l'équipe scientifique de la mission SAG-2001 pour leur collaboration durant l'échantillonnage et leur support technique. Ce travail a été supporté par la chaire de recherche canadienne en écotoxicologie marine et le programme CRSNG-découverte (EP).

RÉFÉRENCES

- ALZIEU C., 2000. Impact of tributyltin on marine invertebrates. *Ecotoxicology*, 9, 71-76.
- ANDERSSON P.S., PORCELLI D., GUSTOFSSON OE., INGRI J., WASSEBURG G.J., 2001. The importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 65, 13-25.
- ARNOLD C.G., WEIDENHAUPT A., DAVID M.M., MULLER S.R., HARDERLEIN S.B., 1997. Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl and triphenyltin : effect of pH and ion composition. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2596-2602.
- CHAU Y.K., YANG F., BROWN M., 1997a. Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue. *Anal. Chim. Acta.*, 338, 51-55.
- CHAU Y.K., MAGUIRE R.J., BROWN M., YANG F., BATCHELOR S.P., 1997b. Occurrence of organotin compounds in the Canadian aquatic environment five years after the regulation of antifouling uses of Tributyltin. *Water Qual. Res. J. Canada*, 32, 453-521.

DABOVAL B., DARTOIS J., 1997. *L'assainissement des eaux usées industrielles du Québec : État de situation en 1995*, 20^e Symposium sur les eaux usées : Rejets industriels et prévention de la pollution, Collection Environnement, Hors-Série, n° 10, Delisle C.E. et Bouchard, M.A., édit., Montréal, 1997, pp. 3-24.

DE LADURANTAYE R., THERRIAULT J.C., LACROIX G., CÔTÉ R., 1984. Processus advectifs et répartition du zooplancton dans un fjord. *Mar. Biol.*, 82, 21-29.

DE MORA S.J., PELLETIER E., 1997. Environmental tributyltin research: Past, present, future. *Environ. Technol.*, 18, 1169-1177.

DOWSON P.H., BUBB J.M., LESTER J.N., 1993. Temporal distribution of organotins in the aquatic environment :five years after the 1987 UK retail ban on TBT based antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, 26, 487-494.

FARGAŠOVÀ A., 1998. Comparison of tributyltin compound effects on the alga *Scenedesmus quadricauda* and the benthic organisms *Tubifex tubifex* and *Chironomus plumosus*. *Ecotoxicol. environ. safety*, 41, 222-230.

FENT K., 1996. Ecotoxicology of Organotin Compounds. *Crit. Reviews in Toxicol.*, 26, 1-117.

FØLSVIK N., BREVIK E.M., Berge J.A., 2002. Organotin compounds in a Norwegian fjord. A comparison of concentration levels in semipermeable membrane devices (SPMDS), blue mussels (*Mytilus edulis*) and water samples. *J. Environ. Monit.*, 4, 280-283.

GIBBS P.E., PASCOE P.L., BURT G.R., 1988. Sex change in the female dog-whelk, *Nucella lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, 68, 715-731.

- GOMEZ-ARIZA J.L., GIRALDEZ I., MORALES E., 2001. Occurrence of organotin compounds in water, sediments and mollusca in estuarine systems in the southwest of Spain. *Water Air Soil Pollut.*, 126, 253-270.
- GUI-BIN J., QUN-FANG Z., JI-YAN L., DI-JING W., 2001. Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. *Environ. Pollut.*, 115, 81-87.
- HARRIS J.R.W., CLEARY J.J., VALKIR A.O., 1996. Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In «*Organotin*», Champ M.A. and Seligman P.F. [eds.], pp. 55-94.
- HOCH M., 2001. Organotin compounds in the environment-an overview. *Appl. Geochem.*, 16, 719-743.
- HOCH M., ALONSO-AZCARATE J., LISCHICK M., 2003. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environ. Pollut.*, 123, 217-227.
- HUANG G., DAI S., SUN H., 1996. Toxic effects of organotin species on algae. *Appl. Organometal. Chem.*, 10, 377-387.
- LAUGHLIN R.B., Jr FRENCH W., GUARD H.E., 1986. Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 884-890.
- MAGUIRE R.J., TKACZ R.J., 1985. Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. *J. Agr. Food Chem.*, 33, 947-953.

- MICHEL P., AVERTY B., 1991. Tributyltin analysis in seawater by GC/MS after direct aqueous phase ethylation using sodium tetraethylborate. *Appl. Organomet. Chem.*, 5, 393-397.
- MICHEL P., AVERTY B., ANDRAL B., CHIFFOLEAU J.F., GALGANI F., 2001. Tributyltin along the coasts of Corsica (western Mediterranean): a persistent problem. *Mar. Pollut. Bull.*, 42, 1128-1132.
- NAKATA H., SAKAKIBARA A., KANO H., KUDO S., WATANABE H., NAGAI N., MIYAZAKI N., ASANO Y., TANABE S., 2002. Evaluation of mitogen-induced responses in marine mammal and human lymphocytes by in-vitro exposure of butyltins and non-ortho coplanar PCBs. *Environ. Pollut.*, 120, 245-253.
- O'HALLORAN K., AHOKAS J.T., WRIGHT P.F.A., 1998. Response of fish immune cells to in vitro organotin exposures. *Aquat. Toxicol.*, 40, 141-156.
- OHTSUBO M. 1999. Organotin compounds and their adsorption behavior on sediments. *Clay Science*, 10, 519-539.
- PELLETIER É., MOSTAJR B., ROY S., GOSSELIN M., GRATTON Y., CHANUT J.P., BELZILE C., DEMERS S., THIBAUT D., 1999. Crue éclair de juillet 1996 dans la région du Saguenay (Québec). 1. Impacts sur la colonne d'eau de la baie des Ha! Ha! et du fjord du Saguenay. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 56, 2120-2135.
- RAINVILLE L., 1979. Étude comparative de la distribution verticale et de la composition des populations du zooplancton du fjord du Saguenay et de l'estuaire du St-Laurent. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, 120p.

- SCHAFER C.T., SMITH J.N., CÔTÉ R., 1990. The Saguenay Fjord: A major tributary to the St. Lawrence Estuary. In: El-Sabh M.I. & Silverberg N., éds, *Oceanography of a large-Scale Estuarine System. Coastal and Estuarine Studies*. Springer-Verlag, New York, NY, USA, pp 378-420.
- ST-JEAN S.D., PELLETIER É., COURTENAY S.C., 2002 a. Hemocyte functions and bacterial clearance affected in vivo by TBT and DBT in the blue mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 236, 163-178.
- ST-JEAN S.D., PELLETIER É., COURTENAY S.C., 2002 b. Very low levels of waterborne butyltins modulate hemocyte function in the blue mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 236, 155-161.
- ST-LOUIS R., GOBEIL C., PELLETIER E., 1997a. Tributyltin and its degradation products in the St Lawrence Estuary, Canada. *Environ. Technol.*, 18, 1209-1218.
- ST-LOUIS R., PELLETIER É., MARSOT P., 1997b. A mechanistic approach to tributyltin (TBT) sorption by marine microflagellated alga *Pavlova lutheri*. *Appl. Organomet. Chem.*, 11, 543-550.
- STRAND J., JACOBSEN J.A., PEDERSEN B., GRANMO A., 2003. Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. *Environ. Pollut.*, 124, 7-15.
- SUDARYANTO A., TAKAHASHI S., MONIRITH I., ISMAIL A., MUCHTAR M., ZHENG J., RICHARDSON B.J., SUBRAMANIAN A., PRUDENTE M., DUC HUE N TANABE S., 2002. Asia-Pacific mussel watch: monitoring of butyltin contamination in coastal waters of Asian developing countries. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 2119-2130.

- TEN-HALLERS-TJABBES C.C., WEGENER J.W., VAN HATTUM B., KEMP J.F., TEN HALLERS E., REITSEMA T.J., BOON J.P., 2003. Imposex and organotin concentrations in *Buccinum undatum* and *Neptunea antiqua* from the North Sea : relationship to shipping density and hydrographical conditions. *Mar. Environ. Res.*, 55, 203-233.
- TERRIAULT J.C., de LADURANTAYE R., INGRAM R.G., 1984. Particule matter exchange across a fjord sill. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 18, 52-64.
- TSANG C.K., LAU P.S., TAM N.F.Y., WONG Y.S., 1999. Biodegradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species. *Environ. Pollut.*, 105, 289-297.
- VIGLINO L., PELLETIER É., ST LOUIS R., 2004. Highly persistent butyltins in Northern marine sediments : a long term threat for the Saguenay Fjord (Canada). *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 2673-2681.
- VIGLINO L., PELLETIER É., LEE L. E. J. Butyltin Species in benthic and pelagic organisms of the Saguenay Fjord (Canada) and Imposex Occurrence in the Common Whelk (*Buccinum undatum*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Soumis.
- YANG F., MAGUIRE R.J., 2000. Occurrence and seasonal variation of tributyltin in marinas on Lake Ontario, Canada. *Wat. Qual. Res. J. Canada*, 35, 681-691.

CHAPITRE III

BUTYLTIN SPECIES IN BENTHIC AND PELAGIC
ORGANISMS OF THE SAGUENAY FJORD (CANADA)
AND IMPOSEX OCCURRENCE IN THE COMMON
WHELK (*BUCCINUM UNDATUM*)

L. Viglino, É. Pelletier and L.E.J. Lee

(Manuscrit soumis à Archives of Environmental Contamination and Toxicology)

Résumé

La distribution et l'accumulation des butylétains ont été étudiées dans différents tissus de 13 espèces d'organismes benthiques et pélagiques vivant dans le fjord du Saguenay (Canada). La contamination était ubiquiste dans cet écosystème, avec des facteurs de bioaccumulation en TBT variant de 0,32 à 11, mais sans biomagnification importante entre les niveaux trophiques. Les butylétains ont été détectés dans tous les organismes du réseau trophique dans une large gamme de concentrations allant de 7 à 1238 ng Sn g⁻¹ poids sec; c'est à dire des niveaux de contamination exceptionnels que l'on ne retrouve habituellement que dans les aires côtières nordiques exposées à un trafic maritime intense. De plus, les résultats indiquaient que la bioaccumulation dans les organismes dépendait de trois principaux facteurs : (1) le niveau de contamination actuel dans leur habitat, (2) la voie d'assimilation par contact direct avec l'eau ou par la nourriture, et (3) leur capacité à dégrader le TBT et à éliminer les métabolites. En raison de leur faible système de dégradation du TBT, voir même l'absence de ce système, les bivalves tendent à accumuler les butylétains (>1000 ng Sn g⁻¹ poids sec) tandis que la plupart des organismes fouisseurs sont capables de dégrader le TBT, ce qui conduit à des niveaux de contamination plus faibles pour ces organismes (68-647 ng Sn g⁻¹). Le sébaste (*Sebastes fasciatus*) et d'autres espèces de poissons se nourrissant préférentiellement de crevettes et petits crustacés chargés en TBT montraient une contamination élevée d'environ trois fois supérieure à celle

des licodes (*Licodes vahlii*). En effet, les poissons vivant en contact avec le sédiment et s'alimentant de vers et d'autres organismes fouisseurs avaient des niveaux en TBT plus faibles dans leurs tissus. Enfin, un des effets les plus connus du TBT, l'Imposex, a été découvert chez le gastéropode, *Buccinum undatum*, de la baie des ! Ha! Ha!. Le pourcentage de gastéropodes femelles considérées imposexées s'accroissait près de la source de contamination, soit le port Alfred avec 52,63 % tandis que le pourcentage d'Imposex était de 12,5 pour les gastéropodes échantillonnés à l'embouchure de la baie des Ha! Ha!.

INTRODUCTION

Tributyltin (TBT), an active biocide in antifouling paints, has been associated with detrimental effects on many non-targeted organisms (Maguire, 2000). Documented deleterious effects specifically induced by TBT are mainly Imposex (imposition of male sex characters in females) in neogastropods (Gibbs et al., 1988) and shell thickening in oysters (Alzieu, 2000) occurring at aqueous TBT concentrations in the range of 1-20 ng l⁻¹. Despite the regulation of TBT use in antifouling paints in most industrialized countries during the 1980s (Minchin et al., 1995), these paints remain an important source of butyltins (BTs) to the marine environment due to their legal use on commercial vessels. As a consequence, butyltin levels found in environmental compartments and in organisms vary strongly among locations (Michel and Averty 1999; Morcillo and Porte, 1998; Sudaryanto et al., 2002; Tselentis and Tzannatos, 2000), not only in coastal and shallow waters with heavy ship traffic, but also in open ocean. Recent studies have shown the expansion of BTs pollution in the Arctic region (Strand et al., 2003), most oceanic waters, and deep sea ecosystems with significant BT residues in organisms (Takahashi et al., 1997). Although the risk of food chain biomagnification is not considered as significant for top-level consumers, a considerable extent of the contamination has been detected along food chains up to the highest trophic levels such as cetaceans, pinnipeds and seabirds (Kannan et al., 1998; Takahashi et al., 1999).

Although the International Maritime Organization proposed to prohibit the presence of TBT on ship hulls by 2008, TBT is still a world wide environmental concern because of its persistence in sediments. It is now clear that TBT is highly persistent (Quevauviller et al., 1994; Sarradin et al., 1995) and even stable in sediments permanently submitted to cold conditions (Viglino et al., 2004). Contaminated sediments, especially those in cold coastal systems, continue to pose hazards to benthic and pelagic organisms (Harris et al., 1996; Takeuchi et al., 2001).

There is an urgent need for a better understanding of the fate of butyltins in high latitude marine ecosystems. Several field studies confirmed the presence of butyltins in invertebrates of Northern regions (Albalat et al., 2002; Strand et al., 2003), and sub-Arctic Canadian coastal systems (Pelletier and Normandeau, 1997; Regoli et al., 2001; St-Jean et al., 1999) including in the liver of beluga whales from St. Lawrence Estuary with levels often exceeding known chronic toxicity endpoints for mammals (St-Louis et al., 2000). Beluga whales and other top predators of the St. Lawrence Estuary spend part of their life time within or in the vicinity of the Saguenay Fjord. A previous study revealed the ubiquitous presence and the high persistence of butyltin compounds in sediments of the Fjord (Viglino et al., 2004). In this context, potential sources of TBT and metabolites for belugas are numerous and can include a direct exposure to sediment resuspension and benthic organisms forming an important part of their diet (St Louis et al., 2000).

The driving hypothesis of this work was that TBT contaminated sediment trapped in a semi-enclosed Fjord could represent a major source of butyltins not only for bottom dwelling invertebrates but also for fish and crustaceans living more or less in contact with

sediment. To test that hypothesis, an extensive investigation was carried out on the distribution of butyltins in benthic and pelagic organisms feeding on benthos of the Saguenay Fjord. Different tissues and organs of thirteen (13) species were analyzed separately for a better insight of the uptake and metabolism of butyltin compounds in such a cold environment. Furthermore, Imposex was determined in common whelk (*Buccinum undatum*) sampled near the expected sources of butyltins.

MATERIALS AND METHODS

Sample collection and storage: The Saguenay Fjord is located along the north shore of the St. Lawrence Estuary, approximately 200 km northeast to Quebec City (Fig. 1). Oceanographic and geographical characteristics of the Fjord are well documented (Schafer et al., 1990). As the distribution of butyltins in organisms was totally unknown before starting analysis, the sampling strategy covered two objectives: (1) to capture the maximum number of different species (invertebrates and fish) in the main sectors of the Fjord, including a station at the mouth of the Fjord in the St Lawrence Estuary, to assess spatial concentration gradients from the most expected sources such as Port-Alfred Harbour and the Chicoutimi industrialised vicinities; (2) to repeat sampling over 4 years in order to increase the number of individuals for each species and to detect possible temporal changes.

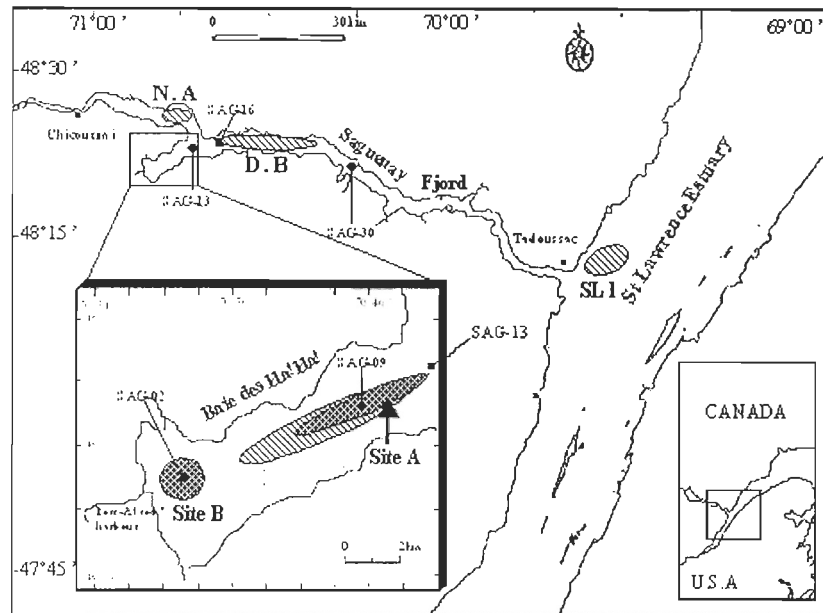


Fig. 1: Map of Saguenay Fjord showing sampling areas: in St Lawrence (SL1), the deep basin (D.B.), the North arm (N.A), and the Baie des Ha! Ha! (Baie). Sites A and B corresponded to whelk sampling stations for *Imposex* determination. Seston samples were collected at SAG-30 and SAG-16 in the main axis of Saguenay Fjord and at SAG-13, SAG-09 and SAG-02 located in Baie des Ha! Ha!.

Thirteen marine species, including fish, crustaceans, echinoderms, gastropods and worms (Annelids and Hemicordates) were collected by trawling from various sites (SL1, DB, NA, Baie) during years 1999, 2000, 2001 and 2002 (Fig. 1). Organisms were dissected on board, organs and tissues (muscle, digestive system, gonads, respiratory system, etc...) were stored separately for large individuals or a pool of a number of small individuals was formed and frozen at -20°C until chemical analysis. The sampling of *B. undatum* for imposex was only made in the Baie des Ha! Ha!. Site A ($n = 24$) was located at the mouth of the Baie and site B ($n = 57$) was close to Port-Alfred Harbour (Fig. 1). In May 2001, plankton samples were collected using Bongo net (mesh: $180\text{ }\mu\text{m}$) at 5 and 70 m depth from different areas (Fig. 1). During surface sampling, the net was often clogged by phytoplankton aggregates from a spring bloom. Thus, surface samples mainly consisted of phytoplankton cells with some zooplankton whereas deep samples were composed mainly of zooplankton. The biological composition of plankton samples was not detailed and these samples are referred hereafter as seston samples.

Analytical procedure for organotin determination: The method was based on the derivatization of extracted organotin compounds into volatile ethylated species for subsequent identification and quantification by GC-MS (Chau et al., 1997).

Freeze-dried tissue (0.4 g) was digested with 5 ml of 25% tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) in a 50-ml Teflon[®] tube. Following a 60-min sonication at 60°C with periodic agitation, 25 ml of an acetate buffer solution at pH 4.1, 2 ml of toluene, 100 μl of tetrapentyltin (2 ppm) as an internal standard and 0.6 ml of 2% (w/v) sodium tetraethyl borate (NaBET_4) aqueous solution (Strem Chemicals NewBuryport, MA, USA) were added

to the extract. After a 10-min stirring on a wrist-shaker, a second volume of 0.6 ml of 2% NaBET₄ was added to the tube and the solution was shaken for 20 min. After centrifugation, the organic fraction (1.0 ml) was removed and cleaned on a silica gel micro-column (6 mm id) and eluted with 10 ml of toluene-hexane (v/v). The volume of the extract was reduced to 200 µl under a nitrogen stream at room temperature.

Samples from 1999 to 2000 and some of those from 2001 were analyzed on a Varian 3300 gas chromatograph (GC) coupled to a Finnigan MAT ion-trap detector (ITD). A DB-5MS fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm id; J&W scientific, Folson, CA, USA) was used for all analyses with helium as carrier gas at a flow rate of 1 ml/min. The detection limit was estimated to be 0.01 ng/µl injected for each butyltin species and the quantification limit was considered to be three times the limit of detection. The remaining analyses of 2001 and those of 2002 were quantified on a Finnigan POLARIS Q Ion Trap GC/MS operated in single ion monitoring (SIM) mode. A Reztex-5MS® fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm i.d) was used for analysis. The detection limit was estimated to be 0.0015 ng/µl for each butyltin species. Butyltin identification was based on their mass spectra and GC retention times. For both instruments, quantification of the integrated peak areas was performed with reference to the internal standard (tetrapentyltin). The recovery of butyltin species was determined with successive extractions (n = 6) of standard mussel CRM 477 and was $92 \pm 11\%$ (mean \pm SD) for MBT, $74 \pm 11\%$ for DBT and $79 \pm 12\%$ for TBT. Butyltin concentrations were not corrected for the recovery and are reported as tin (ng Sn per g of dry tissue).

Statistical analysis : A one-factor ANOVA (factor: site) was applied to determine the differences existing among sites for certain species (*L. vahlii*, *S. fasciatus*, *P. borealis*, *B. undatum* and worms (all species). Then, a post-hoc pairwise multiple comparison Tukey test (Software®SPSS 9.0) was performed in order to detect significant differences between sites.

Biological examination: The whelks, *Buccinum undatum*, were first routinely sexed (Martell et al., 1986; Mensink et al., 1996) using a dissecting microscope (Leica Stereo Zoom 6 Photo, Micro Lite FL, 100), Petri plates (Petri dishes 100 x 15 mm; VWR) filled with seawater (SW) and plastic and steel tweezers. Whelks that had a penis were sorted into Imposed females and normal males. Those whelks that had an abnormal penis (usually smaller than in normal males and shaped differently) and/or showed a vas deferens, were considered imposed females (Mensink et al., 1996). Females were identified by their well defined egg-shell and ovalbumin glands and a seminal receptacle in between. Normal females had no swellings or bumps behind the right tentacle, whereas normal males showed characteristic penis and whitish vas deferens in that region. Penile lengths of normal males and imposed females from both sites were measured. The length of the penis was taken from the root of the penis (end of vas deferens) to the tip of the penis using manual calipers (150 mm, Yuasa) to the first decimal. The penis lengths were compared using One-Way Analysis of Variance (ANOVA) and Tukey-Kramer Multiple Comparisons test using InStat v.3 (GraphPad, San Diego, CA). Normality test and homogeneity of variance were tested using the method of Kolmogorov and Smirnov (InStat v.3).

RESULTS

Concentrations of butyltin compounds detected in whole bodies, tissues and organs of sampled organisms are listed in Table 1 and showed the presence of total butyltins at levels ranging from 9 to 1238 ng Sn g⁻¹ d.w. Fishing success was quite variable among sites and years and the number of individuals was too small to allow a statistical comparison by species between years. Consequently, average concentrations were calculated for each tissue and organ of each species by combining all sampling years.

Comparison between sites

A statistical comparison between sites became possible by grouping all sampling years at the same site for species present at least two successive years (Fig. 2). The comparison for *L. vahlii* and *S. fasciatus* indicated a significant difference between the three sites. *L. vahlii* sampled in the Baie des Ha! Ha! were more contaminated ($p < 0.001$ with SL1 and $p < 0.012$ with deep basin) and conversely much less contaminated in the St. Lawrence Estuary ($p < 0.018$ with deep basin). The same pattern was observed for *S. fasciatus* ($p < 0.001$ between Baie des Ha! Ha! and the two other sites ($p < 0.001$ between SL1 and deep basin). No significant differences between sites were found for *P. borealis* showing an average value of about 400 ng Sn g⁻¹ (d.w.). For *B. undatum*, significant differences were observed only between SL1 and the two other sites ($p < 0.018$ for deep basin and $p < 0.007$ for Baie des Ha! Ha!).

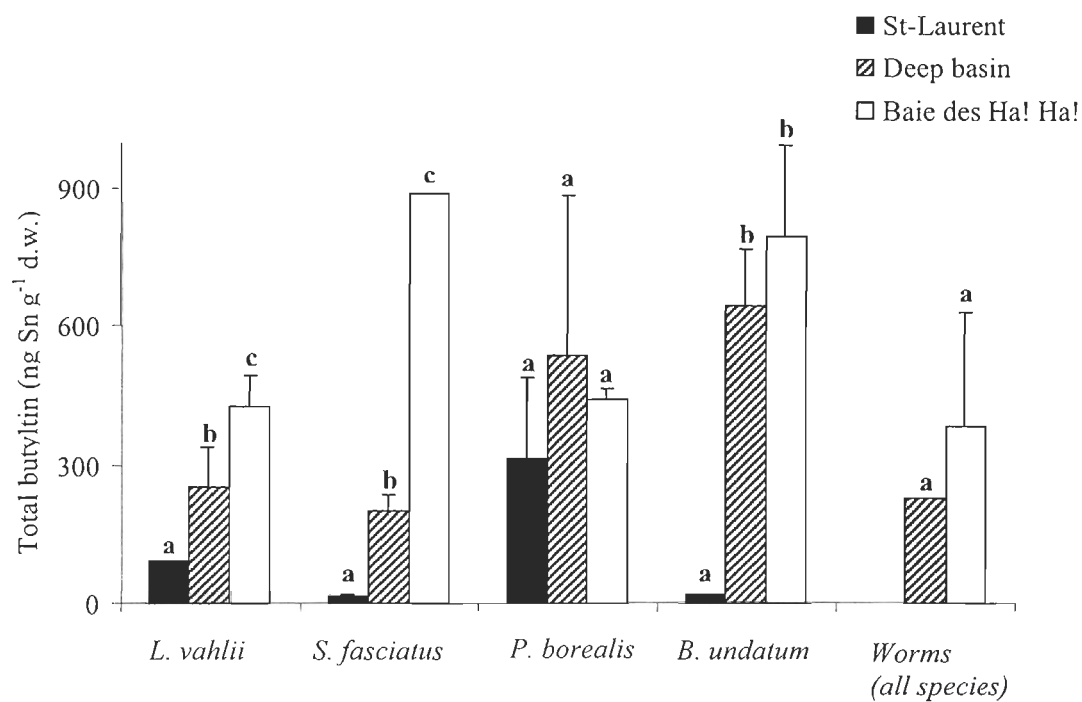


Fig. 2: Mean concentrations (ng Sn g⁻¹ d.w.) of total butyltin compounds (ΣBT) in *L. vahlii*, *S. fasciatus*, *P. borealis*, *B. undatum* and worms (all species) collected from SL1, deep basin of Saguenay Fjord and Baie des Ha! Ha!. Bars (means ± SE) with different letters are significantly different from each other (p<0.05).

Table 1. Concentrations (ng Sn g⁻¹, d.w.) of butyltin compounds in selected tissues of organisms collected from the North arm and deep basin of Saguenay Fjord, from Baie des Ha! Ha! and at station SL1 in St-Lawrence Estuary. (Values obtained in combining all sampling years).

Species	Tissue/ organ ^a	North Arm				Baie des Ha! Ha!				Deep Basin				SL1			
		MBT	DBT	TBT	ΣBT	MBT	DBT	TBT	ΣBT ^b	MBT	DBT	TBT	ΣBT	MBT	DBT	TBT	ΣBT
Fish Eelpout, <i>L. vahlii</i>	D.S	9	13	61	83 (2)	67 ± 16	154 ± 48	189 ± 53	409 ± 61 (7)	14 ± 3	31 ± 8	108 ± 17	142 ± 32 (7)	21 ± 8	27 ± 1	46 ± 16	93 ± 8 (5)
	M	T	T	7	9 (2)	10 ± 7	6 ± 4	16 ± 21	23 ± 11 (7)	9 ± 11	T	19 ± 19	28 ± 30 (7)	-	-	-	-
	L	T	10	17	28 (2)	T	48 ± 3	46 ± 4	98 ± 5 (7)	T	51 ± 11	39 ± 5	91 ± 16 (7)	-	-	-	-
	G	4	2	10	16 (2)	5 ± 6	19 ± 1	32 ± 24	59 ± 22 (7)	T	6 ± 4	74 ± 1	81 ± 4 (7)	-	-	-	-
	g	12	32	51	95 (2)	4 ± 4	14 ± 16	8 ± 6	26 ± 14 (7)	4	4	333 ± 301	337 ± 287 (7)	-	-	-	-
Acadian redfish, <i>S. fasciatus</i>	D.S	-	-	-	-	114 ± 18	121 ± 23	653 ± 52	888 ± 93 (4)	n.d	3 ± 2	199 ± 19	204 ± 35 (3)	n.d	n.d	15	15 (1)
	M	-	-	-	-	n.d	n.d	51 ± 21	51 ± 21 (4)	n.d	n.d	72 ± 23	72 ± 23 (3)	-	-	-	-
	L	-	-	-	-	-	-	-	-	T	T	729 ± 106	731 ± 106 (3)	-	-	-	-
	G	-	-	-	-	T	28 ± 16	174 ± 33	209 ± 43 (4)	n.d	T	125 ± 84	126 ± 79 (3)	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	373 ± 55	181 ± 46	684 ± 160	1238 ± 261 (4)	n.d	T	378 ± 101	379 ± 105 (3)	-	-	-	-
Shorthorn sculpin, <i>M. scorpius</i>	D.S	-	-	-	-	-	-	-	-	n.d	131	339	470 (1)	-	-	-	-
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	21	25	33	79 (1)	-	-	-	-
	W	13 ± 7	13 ± 10	31 ± 5	57 ± 22 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Crustacean Snow crab, <i>C. opilio</i>	H	-	-	-	-	-	-	-	-	12	66	51	129 (1)	17	44	26	87 (1)
	g	-	-	-	-	-	-	-	-	6	11	25	42 (1)	15	6	n.d	21 (1)
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	n.d	6	25	31 (1)	T	T	55	57 (1)
	G	-	-	-	-	-	-	-	-	17	8	160	185 (1)	n.d	2	114	116 (1)

^a D.S, digestive system; H, hepatopancreas; L, liver; g, gonads; M, muscle; G, gills; R, rest of animal (head, cuticle); E, eggs; S, soft tissue; W, whole body.

^b ΣBT = MBT+DBT+TBT. n.d., not detected, n.d ≤ detection limit and T : Traces, detection limit ≤ T ≤ quantification limit. T = detection limit for ΣBT calculations. The number of analyses is given in brackets and varies following the fishing success.

Table 1. (Continued)

Species	Tissue/ organ ^a	North Arm				Baie des Ha! Ha!				Deep Basin				SL1			
		MBT	DBT	TBT	ΣBT	MBT	DBT	TBT	ΣBT ^b	MBT	DBT	TBT	ΣBT	MBT	DBT	TBT	ΣBT
Crustacean																	
Pink shrimp, <i>P. borealis</i>	R	27 ±11	101 ±43	840 ±88	968±142 (3)	83	143 ± 8	258 ± 4	442 ± 12 (4)	n.d	329	629 ± 242	794 ± 309 (4)	46 ± 31	28 ± 11	266±130	311± 174 (4)
	M	n.d	25 ±16	132 ±20	157±21 (3)	22	n.d	251 ± 8	262 ± 23 (4)		28 ± 31	233 ± 9	279 ± 65 (4)	29 ± 10	14 ± 4	113 ± 64	141 ± 87 (4)
	E	-	-	-	-	-	-	-	-	8	6	139	153 (1)	n.d	11	155	166 (1)
Echinoderm																	
Green urchin, <i>S. droebachiensis</i>	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	7	37±19	47±33 (3)
Brittle star, <i>O. brevispina</i>	W	-	-	-	-	7 ± 3	75 ± 14	132 ± 22	214 ± 39 (3)	-	-	-	-	5	3	50 ± 9	58 ± 23 (3)
Rat-tailed cucumber, <i>C. arenata</i>	D.S	-	-	-	-	40 ± 13	29 ± 8	298 ± 36	367 ± 57 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-
	M	-	-	-	-	37±21	94±19	85±33	217±73 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-
	B.S	-	-	-	-	38±13	212±84	366±120	617±217 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	28±5	41±23	83±36	152±64 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-
Mud star, <i>C. crispatus</i>	P.C	-	-	-	-	n.d	35 ± 7	192 ± 18	227 ± 25 (3)	n.d	n.d	20	20 (1)	-	-	-	-
	g	-	-	-	-	-	-	-	-	n.d	n.d	38	38 (1)	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gastropod																	
Waved whelk, <i>B. undatum</i>	M	9±4	11±6	13±6	33±16 (3)	24±20	34±8	19±3	79±17 (5)	30±4	37±22	25±10	82±23 (4)	T	10	6	17 (1)
	H	40 ±18	47 ±24	13±3	100±45 (3)	273±79	437±15 9	84±25	795±220 (5)	266±44	328±104	49±35	643±125 (4)	18	T	9	28 (1)
Bivalve																	
Ribbed pod, <i>S. costata</i>		-	-	-	-	-	-	-	-	25	103	890	1018 (1)				
Baltic clam, <i>M. balthica</i>		-	-	-	-	n.d	138	993	1131 (1)	-	-	-	-	-	-	-	-
Worms																	
		7±2	31 ±13	89 ±13	127±28 (3)	44±21	100±64	239±85	383±170 (5)	38±11	106±75	86±27	230±113 (4)				

Samples identified as worms (composed of polychaetes including Annelids (*Nereis* sp.) and Hemichordates) showed no significant differences between those collected from deep basin and Baie des Ha! Ha!. Although the too limited number of species and samples prevented inclusion of North Arm into that statistical comparison, concentrations in organisms from the North arm seem generally well below (except for *P. Borealis*) samples taken in the Baie des Ha! Ha! and the deep basin (Table 1). Snow crab *C. opilio* from St-Lawrence Estuary seems to be less contaminated than those captured in deep basin (Table 1). Echinoderms (*O. brevispina*, *C. crispatus* and *S. droebachiensis*), mainly collected at the Baie des Ha! Ha! site show a relatively high level of contamination which is comparable to *P. borealis* and *L. vahlii* collected at the same location.

Seston samples (> 180 µm)

Butyltins were found in seston samples at a similar concentration between stations and between depths (Table 2). The mean concentration of Σ BT was 258 ± 45 ng Sn g⁻¹ d.w. in surface samples and 213 ± 33 ng Sn g⁻¹ d.w. in deep water samples. No significant variation was observed in the relative contribution of TBT to the total BTs between stations for the surface samples as well as deeper samples. However, the %TBT increased with depth with a mean proportion of 16 ± 0.04 % in surface and 47 ± 0.09 % in deeper waters.

Table 2. Concentrations (ng Sn g⁻¹, d.w.) of total butyltin compounds (Σ BT) and TBT percent (%TBT) in seston collected at two depths in Baie des Ha! Ha! (SAG-13, SAG-09 and SAG-02) and Saguenay Fjord (SAG-16 and SAG-30). Analytical variance for each butyltin species is estimated to $\pm 11\%$ (SD) as determined with standard CRM477.

	BAIE DES HA ! HA !						SAGUENAY FJORD			
	SAG-13		SAG-09		SAG-02		SAG-16		SAG-30	
	Σ BT ¹	%TBT	Σ BT	%TBT	Σ BT	%TBT	Σ BT	%TBT	Σ BT	%TBT
Surface (5 m)	256	20	219	15	297	10	209	15	311	20
Deep layer (70 m)	211	44	253	37	214	53	173	56	-	-

¹ Σ BT = MBT+DBT+TBT

Butyltin speciation

Five different tissues were examined for *L. vahlii* and *S. fasciatus* and only two for *M. scorpius*. For *S. fasciatus*, levels decreased in the order: liver > gonads > digestive system > gills > muscle. For *L. vahlii*, the order was: digestive system \approx gonads > liver > gills > muscle except for *L. vahlii* captured from Baie des Ha! Ha! where gonads were less contaminated than other organs (Table 1). Among fish species, *S. fasciatus* always showed higher Σ BT concentrations than *L. vahlii* from Baie des Ha! Ha! and the deep basin (Table 1). Concentrations in *M. scorpius* from the deep basin were also high compared to *L. vahlii*.

In order to provide an overview of tin speciation and compare organs of the three fish species, percentages of TBT, DBT and MBT have been expressed towards total BTs (Fig. 3). TBT was the main chemical in tissues of *S. fasciatus* for all samples and represented 55 to 100% in various tissues and organs. *M. scorpius* exhibited about 72% of TBT in its digestive system but this proportion decreased to only 45% of total BTs in muscle. TBT was the major species in *L. vahlii* only sampled in deep basin with 85 ± 21 , 97 ± 28 , and $73 \pm 4\%$ in gills, gonads and muscle, respectively (Fig. 3). *L. vahlii* collected from other sites (Baie des Ha! Ha! and north arm) showed a pattern quite different from other fish species as total breakdown products represented up to 50% of Σ BT (Fig. 3). DBT was particularly present in liver, gills and gonads of individuals sampled in the Baie des Ha! Ha!. DBT was also important in digestive system ($46 \pm 23\%$) and liver ($58 \pm 3\%$) of samples from the deep basin as well as in liver and gonads from the North arm (Fig. 3).

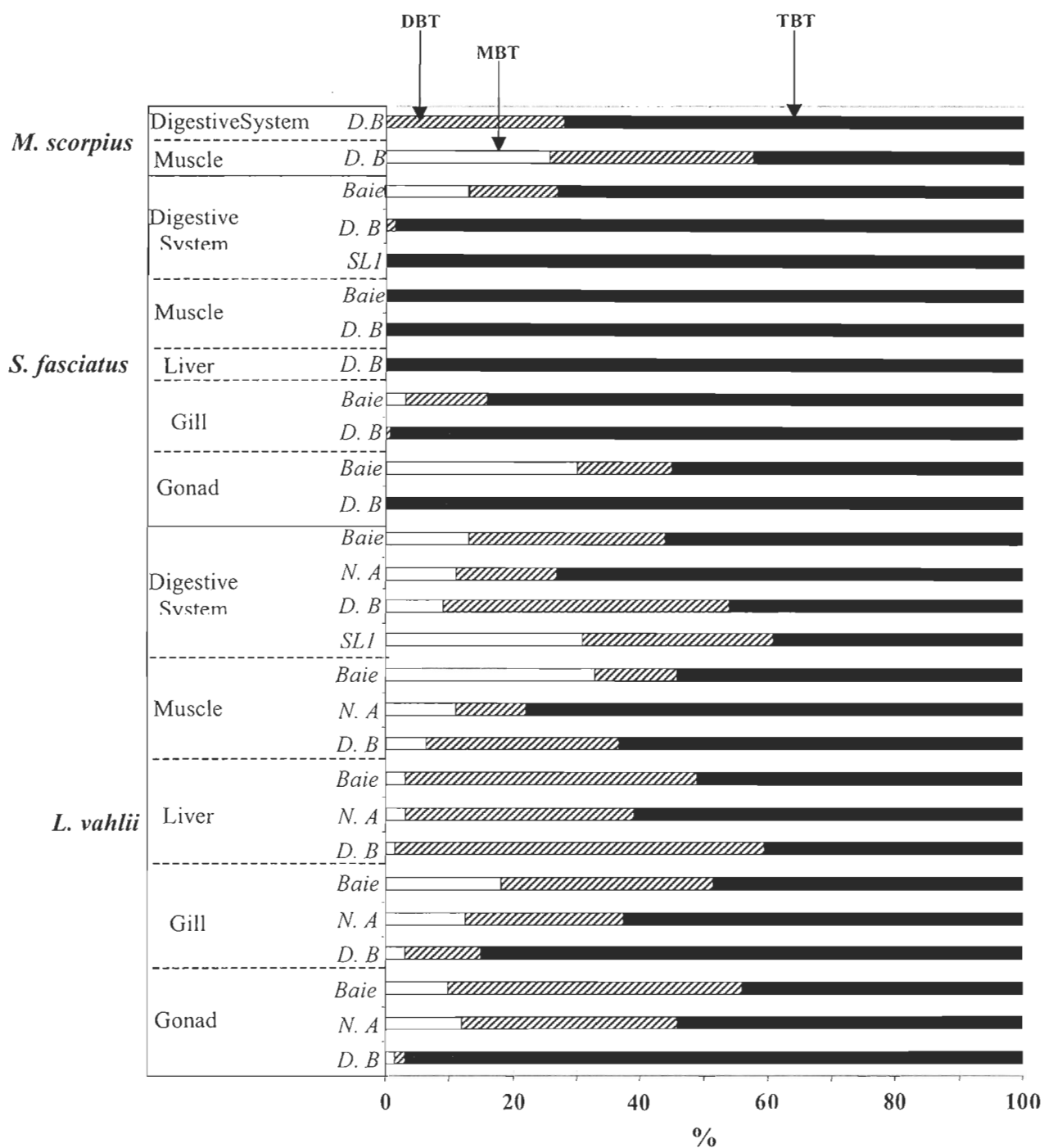


Fig. 3: Percent (%) composition of butyltin compounds in tissues of fish collected from Saguenay Fjord, Baie des Ha! Ha! and in St Lawrence Estuary.

Four different tissues were analysed for snow crab *Chionoecetes opilio* and three for shrimp *Pandalus borealis*. *C. opilio* accumulated butyltins in the order: gills > hepatopancreas > muscle = gonads. For *P. borealis*, the rest of animal was clearly more contaminated than eggs and muscle (Table 1). As observed for fish, TBT dominated over its metabolites in gills, gonads and muscle of crabs, whereas the hepatopancreas of *C. opilio* showed a very different trend with as much as 60-70% of total butyltins represented by DBT and MBT (Fig. 4). TBT was predominant in all tissues of *P. borealis* from all sampling stations, with percentages ranging from 54 to 92%.

Levels of butyltins were monitored in *Strongylocentrotus droebachiensis*, *Ophiopholis brevispina*, *Ctenodiscus crispatus* and *Caudina arenata* depending on sampling stations. Echinoderms were not found in the North arm site. For *C. arenata*, four different tissues were examined and levels decreased in the order: respiratory system > digestive system > muscle > gonad (Table 1). Among echinoderm species captured from Baie des Ha! Ha!, concentrations of total butyltins found in mud star (*C. crispatus*) were equivalent to those observed in brittle star whereas rat-tailed cucumber showed the highest concentrations (Table 1). TBT was the most abundant compound in Echinoderms with values ranging from $55 \pm 17\%$ to 100% except in the muscle of *C. arenata* where metabolites represented 60% with dominating DBT (Fig. 5).

For gastropods, two tissues were analyzed and the highest concentrations observed in hepatopancreas compared to those found in muscle except for *B. undatum* collected from SL1 whose two tissues showed similar levels (Table 1).

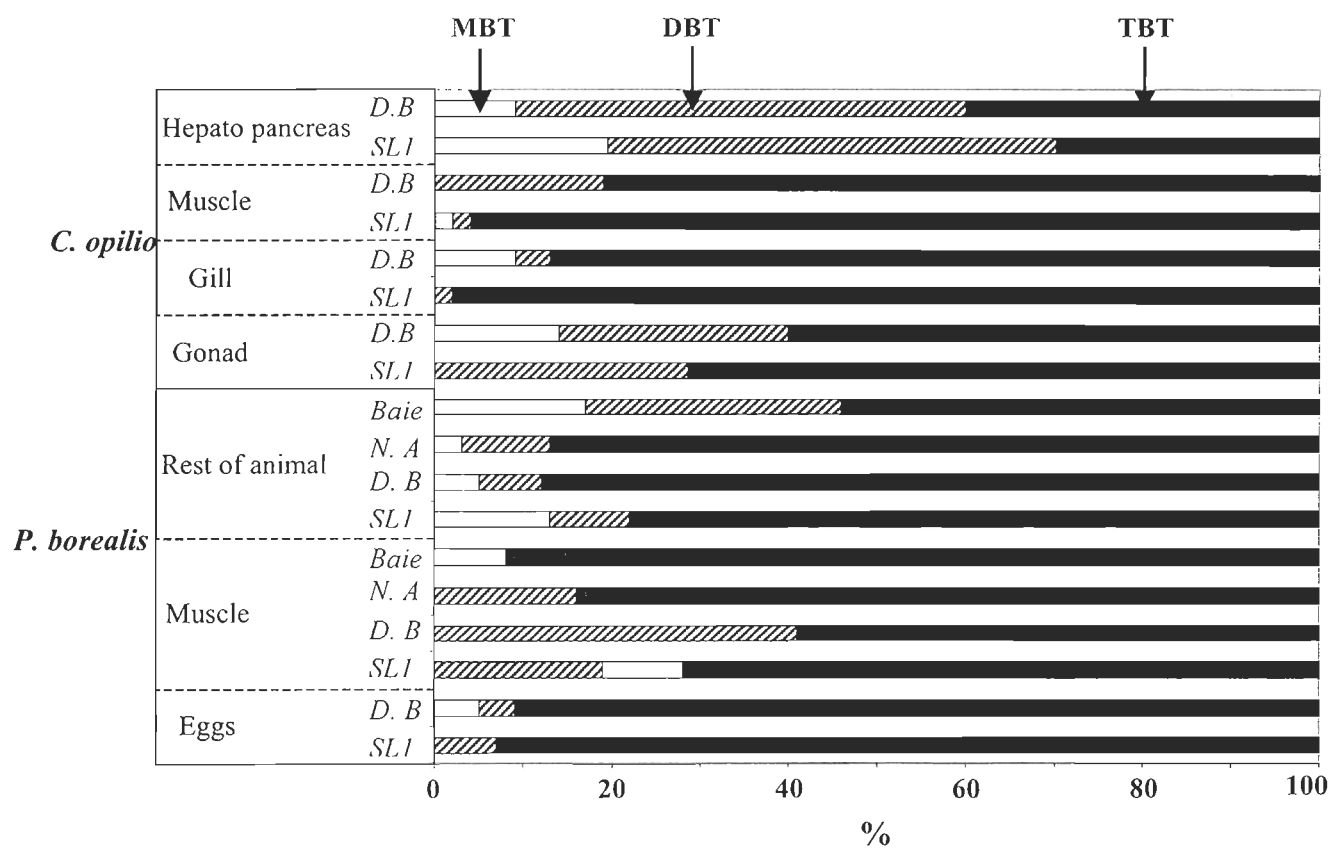


Fig. 4: Composition of butyltins in crustaceans at same location identified for fish.

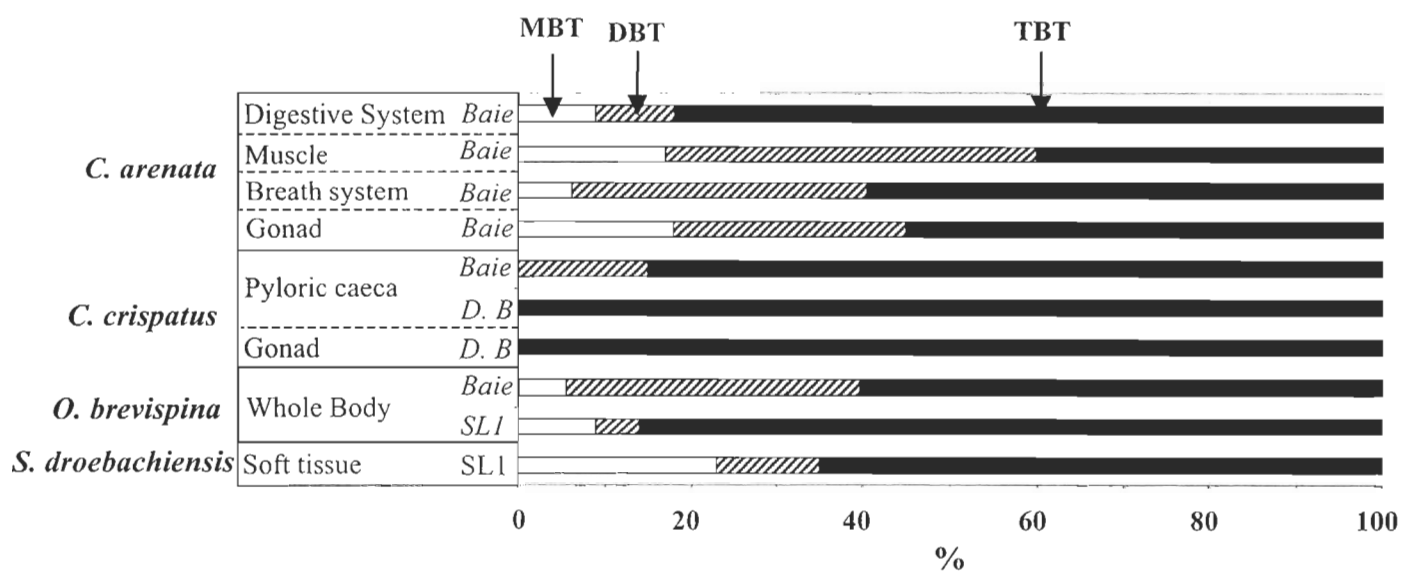


Fig. 5: Composition of butyltins in various echinoderm species collected at same location identified for fish.

Total butyltin concentrations determined in the soft tissue from each bivalve species (*Siliqua costata* and *Macoma balthica*) were over 1000 ng Sn g⁻¹ d.w. in both deep basin and Baie des Ha! Ha! (Table 1). Bivalves contained the highest observed concentrations of Σ BT compared to other organisms.

The accumulation pattern of butyltins in *B. undatum* showed that degradation products (MBT, DBT) dominated in all stations and ranged from 60 to 93% (Fig. 6). In contrast to whelks, the accumulation pattern of butyltins in *S. costata* and *M. balthica* was in the order: TBT > DBT > MBT with more than 80% for TBT (Fig.6). The same pattern was observed in worms except for those collected from the deep basin where metabolites represented 68% with DBT dominating over MBT (Fig. 6).

Bioaccumulation factors (BSAF)

Using concentrations of TBT and total butyltins already available for sediment taken at each sampling site (Viglino et al, 2004), biota to sediment accumulation factors (BSAF) were calculated on a dry mass basis as the ratio (ng(Sn)/g_[tissue]/ng(Sn)/g_[sediment]). For samples collected in 2002 at all Saguenay stations, BSAFs of TBT were 0.50 for gastropods, 0.90 for sea-cucumber, 2.36 for worms, and 11 for bivalves. There were no significant differences between stations or years of sampling .

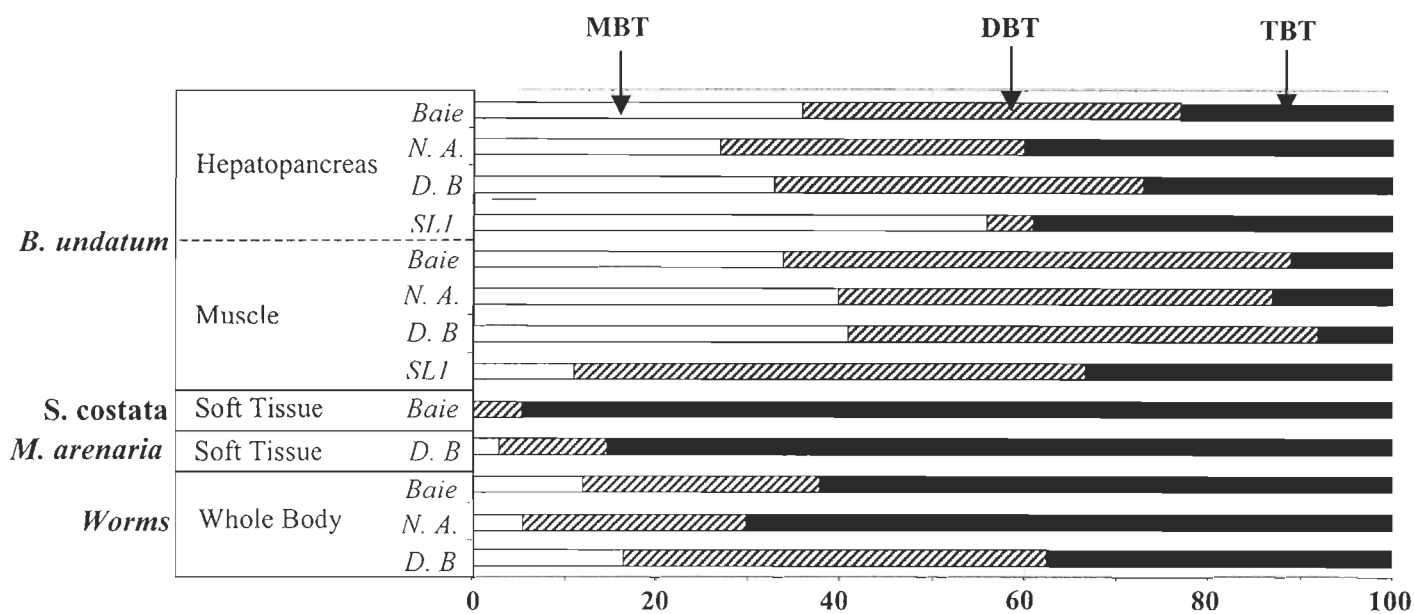


Fig. 6: Comparison of butyltin composition in invertebrates, gastropods, bivalves and worms.

Imposex

Two types of imposexed whelks were found. The first type had no penis and presented swelling of the tissue behind the right tentacle with a vas deferens anlage. In the second type an abnormal penis and vas deferens were obvious. Imposed whelks had penis (P) and/or vas deferens.

Fig. 7 shows that the total of imposed whelks from site A was 12.5% and from site B 52.63%. The proportions of normal males (%M) were about the same and low in both sites, and % females was higher in site A than in site B. Table 3 and Fig. 7 show that few males were collected from both sites. However if whelks with a penis are added together (both normal males and imposed), these comprise 40% of the whelks collected from site B but only 16.67% of the whelks from site A (Fig. 7). Fig. 8 represented whelks in sample A showing a non significant difference in penis length between imposed and normal males, the sample is too small for valid comparisons. However, imposed whelks from site A show to be significantly different (smaller penises) than the normal males in B ($p < 0.001$). Normal males from site A are significantly different (smaller penises) from the normal males in site B ($p < 0.001$), and normal males from site B are significantly different (bigger penises) than the imposed whelks in site A ($p < 0.001$). The sample from site B is more numerous with slightly higher % males present in this sample than in site A (Fig. 7).

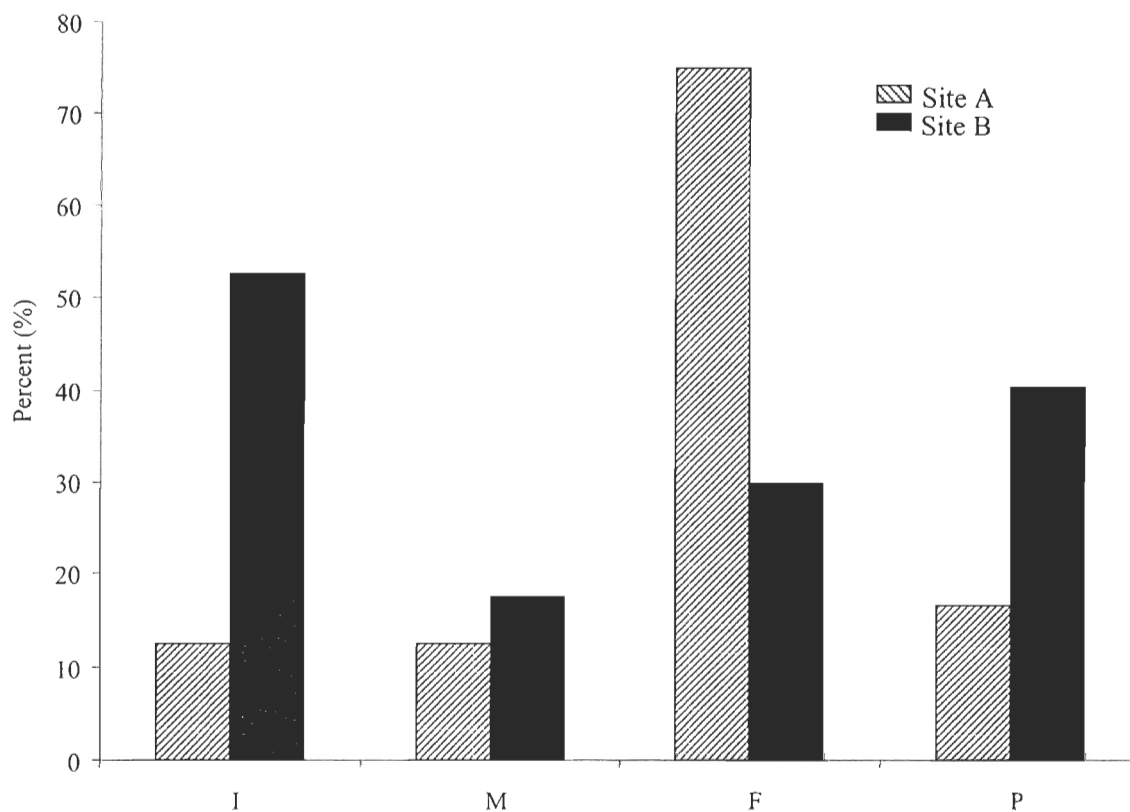


Fig. 7: Proportion of imposexed snails (I), normal males (M), normal females (F) and proportion of all snails with a penis (normal males and imposexed; P). Note, not all imposexed snails showed penile development, thus P (the proportion of snails with penises) encompass normal males and only the imposexed females with distinct penis. Females with vas deferens anlage and swelling behind right tentacle were not included in the P group.

Table 3. Imposex in *Buccinum undatum* collected at Baie des Ha! Ha! at two sites (A and B) in May 2001.

Stations	M	F	I	Snails with penis	Total Snails
Site A	3	18	3	4	24
Site B	10	17	30	23	57

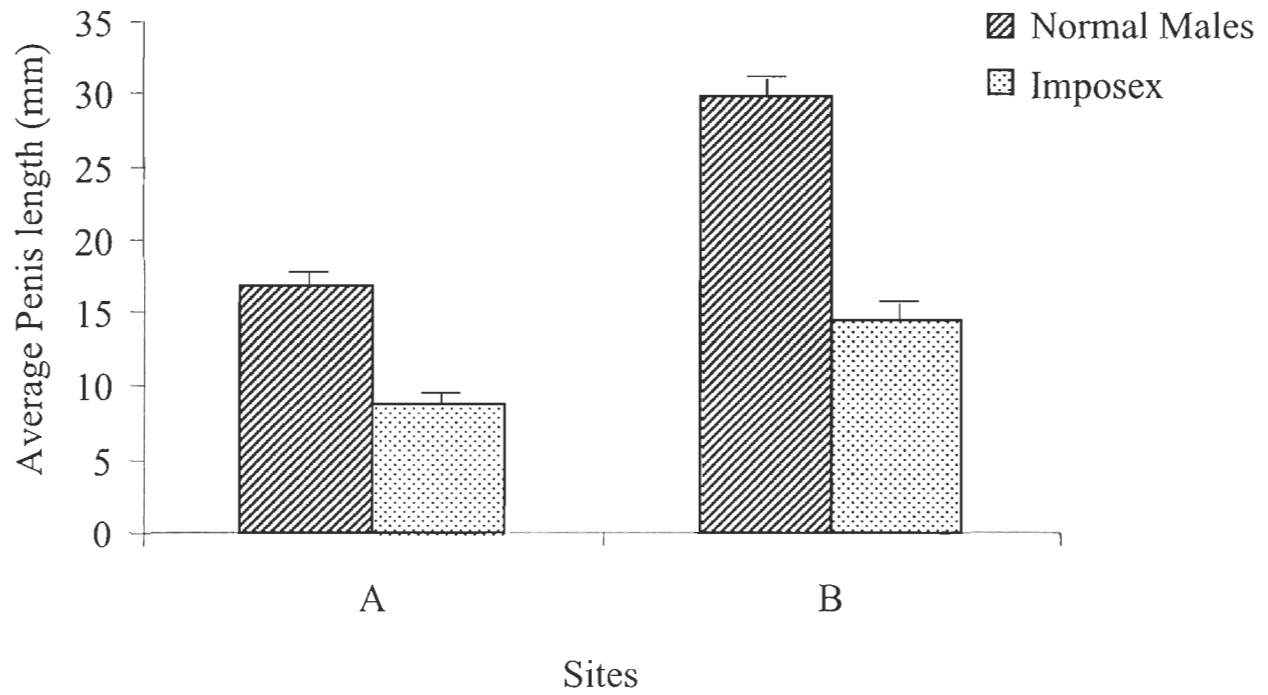


Fig. 8: Differences in penis lengths in *B. undatum* found in both sites, A and B. Error bars indicate standard deviations.

DISCUSSION

All our results clearly support the hypothesis that sediment contamination in the Saguenay Fjord represents the main source of butyltins in that semi-enclosed area receiving a limited number of large ships each year. Contamination via water column might also be present because of important levels found in seston. The ubiquitous contamination of invertebrates and fish is most probably the explanation for the contamination of the beluga whales, an opportunistic Odontocete feeding on bottom and water column invertebrates and fish (Vladikov, 1946).

Concentrations of total butyltins in sampled organisms were in the same range found in northern coastal areas exposed to a high shipping traffic. For example, fish from coastal areas in the North Sea and Baltic Sea showed concentrations ranging from 33 to 180 ng Sn g⁻¹ d.w. and 24 to 576 ng Sn g⁻¹ d.w., respectively (Kannan and Falandysz, 1997; Shawky and Emons, 1998). Butyltins in molluscs from Saguenay Fjord were comparable to or greater than levels found along the shipping strait between Denmark and Sweden, an area with an intense international shipping traffic (60 000 commercial vessels per year) where TBT and its degradation products were detected at concentrations ranging from 8.2 ng Sn g⁻¹ d.w. in *B. undatum* to 1316 ng Sn g⁻¹ d.w. in *Nuculana pernula* (deposit-feeder bivalve) (Strand et al., 2003).

Butyltin concentrations in most organisms decreased from the Saguenay Fjord to the St Lawrence Estuary with a notable exception for *P. borealis*, probably because of its habit of migrating along the Fjord (Couture, 1971). In spite of its high shipping traffic, relatively

low levels of butyltins were recorded in biota of St Lawrence Estuary and results were in agreement with butyltin data reported in previous studies (Mamelona and Pelletier, 2003; Pelletier and Normandeau, 1997). The St. Lawrence system is a large and well-mixed estuary with a much vigorous dilution process inducing a more efficient dispersion of released TBT with much less bioaccumulation in marine organisms than in the Saguenay Fjord.

Specific distribution in organisms

Seston (>180 μm)

Although seston plays a pivotal role in marine ecosystems being part of the new production available to higher trophic levels, it has never been considered for BT monitoring studies except for a few phytoplankton samples in one reported case (Takahashi et al., 1999). Total butyltin concentrations observed in seston in our study suggest a high adsorption and accumulation of butyltins in seston and must be considered as a major contamination route since the incorporation of butyltins happens early into the food chain and make it available to benthic suspension feeders and planktonic carnivores, including small fish and swimming crustaceans. Similar levels of butyltins found in samples of seston collected in surface and deep waters indicates a comparable distribution of butyltins throughout the whole water column. Results showing the higher TBT proportion present in deep samples may reflect a modification of the seston composition with species more likely to bioaccumulate TBT and less likely to metabolise it in the deep water layer whereas

surface samples seem to contain species contributing more actively to the TBT degradation, particularly phytoplankton. The sampling period of seston coincided with a strong phytoplanktonic bloom in the Fjord and the Estuary, and the seston net was partly clogged by phytoplankton aggregates in surface sampling. Phytoplankton species are known to be active in degrading TBT and DBT (Lee et al., 1989; St Louis et al., 1997).

Fish species

Butyltins were detected in all fish tissues, but accumulation level and distribution varied strongly between fish species. These differences are related to ecological and biochemical factors such as habitat, dietary uptake, pollutant bioavailability, and metabolic capacities of organisms (Barron, 1990). An examination of the order in which total butyltins were accumulated in organs shows that ingestion of contaminated food is most probably the main uptake route of butyltins in fish as the digestive system and the liver were usually the most contaminated organs. Contamination via seawater might also be present because of important levels often found in gills. The apparent uptake of butyltins through the gills was particularly observed in *S. fasciatus*, a more mobile and active fish than *L. vahlii*. It is well documented that *S. fasciatus* exhibits considerable diel vertical migration, moving up from the bottom at night probably hunting their preys (Parsons and Parsons, 1976).

It is unclear at this time why elevated butyltins (with a high contribution of TBT) were detected in *S. fasciatus* compared to *L. vahlii*. Feeding habit might again play a determining role as *S. fasciatus* has a specific diet with 97% of crustaceans such as shrimps

(Gascon, 2003). Potential prey such as *P. borealis* exhibit butyltin levels up to 200 ng Sn g⁻¹ d.w. with a higher proportion of TBT. In the case of *L. vahlii*, it usually feeds on benthic invertebrates such as worms, molluscs and dwelling crustaceans. Their ability to metabolize and excrete TBT is an important factor. Due to the metabolism of TBT into DBT by liver microsomal enzymes in fish (Lee, 1991), DBT is expected to be predominant in fish liver as observed in our study for *L. vahlii*, also previously reported for eelpout from the North Sea coast (Shawky and Emons, 1998), and flatfish from Baltic Sea (Albalat et al., 2002). In contrast, some other field studies showed a butyltin pattern similar to with that of *S. fasciatus* with a prevalence of TBT, as in other fish from the Polish coast of the Baltic Sea (*Clupea harengus*, *Acerina cernua*) for which liver samples contained over 75% of TBT (Senthilkumar et al., 1999; Shawky and Emons, 1998). Degradation of TBT in aquatic biota is mediated by cytochrome P-450 and its activity is influenced by various biotic and abiotic factors (Andersson and Förlin, 1992) suggesting that butyltin speciation patterns may be due to a low P-450 activity inducing a slower metabolism for some fish such as *S. fasciatus*. The storage and elimination of butyltins in fish inhabiting the Saguenay Fjord can only be elucidated by determination of enzyme activities in each fish species.

Crustaceans

Butyltins were also recorded in all analyzed crustaceans. TBT seems to be taken up by *C. opilio* via contaminated food as well as by a direct water exposure. This conclusion might be extended to *P. borealis* although the rest of animal analysis included the digestive system as well as the respiratory system, reproductive organs and cuticle. As previously

mentioned for fish, feeding habits are probably the main factor responsible for the difference of butyltin levels between crustacean species. *C. opilio* is a common predator on mud and sand-muddy substrates in cold waters along the Canadian Coast, and its diet mainly consists of benthic small crustaceans, echinoderms, polychaetes, molluscs and small demersal fish (Brêthes et al., 1994). Shrimp *P. borealis* diet is constituted of seston, and small benthic organisms such as worms and amphipods (Mousseau and Armellin, 1995). According to Lee (1991), butyltins can be metabolized by crustaceans, leading to the formation of DBT, MBT and inorganic tin, but the rate of the reaction is still unknown for field individuals. Further studies have already shown that snow crab had the necessary cytochrome P-450 enzymes to degrade TBT in its hepatopancreas (Rouleau et al., 1999). Although shrimps seem to have biochemical tools to metabolize TBT (Lee, 1986), TBT in *P. borealis* accounted for 53 to 93% of butyltins, and it might be an indication of a lesser capability of shrimps to metabolize TBT compared to crabs. The observation of a high TBT proportion in eggs suggests that TBT might be transferred from the digestive system to the reproductive system (Kannan et al., 1995). It has also been reported that *P. borealis* is a good accumulator of trace metals such as mercury and cadmium (Gobeil, 1997).

Echinoderms

Butyltins were present in all echinoderm species with strong variations between and within species. The ingestion of contaminated food seems again the main pathway of contamination. *C. arenata* contained the highest butyltin concentrations, probably due to its diet habit suggesting two routes of BT uptake: direct ingestion of microfauna in sediment

and secondly, particulate matter falling from the sediment surface (Pechenick, 2000). Although *C. arenata* is a burrowing sea cucumber and lives in direct contact with TBT contaminated sediment, levels were not higher than those observed in fish or crustaceans suggesting that the contact by the exoskeleton and respiratory organs is not a dominating route for butyltin transfer. It should be noted that Echinoderms are equipped with cytochrome P-450 like enzymes and can easily metabolise TBT as observed in the laboratory for sea star *Leptasterias polaris* (Bekri and Pelletier, 2004).

Other invertebrates

Butyltins were also present in other invertebrates including molluscs, worms and bivalves. Results for the whelk *B. undatum* indicate that the predominance of metabolites in all tissues was due to the capacity of *B. undatum* to metabolise TBT into DBT and MBT (Bryan et al., 1989). Being low in the food chain, the two bivalve species (*S. costata*, *M. balthica*) illustrate how bivalves bioconcentrate more butyltins than other invertebrates and their lack of an efficient depuration system of TBT (Langston, 1996). Burrow-dwelling organisms as worms which feed mainly upon TBT contaminated sediment are able to degrade TBT (Langston et al., 1994).

In an attempt to provide an overview of the contamination status of the Saguenay Fjord ecosystem, a general scheme has been prepared (Fig. 9) using mean concentrations of Σ BT and TBT calculated for each species by combining all sampling stations in the Fjord, all sampling years and all organs for each species. Mean concentrations of Σ BT and TBT of

sediment were calculated from values determined in the surface layer (first 10 cm) of four cores described in Viglino et al (2004). When looking at these results, there is no evidence for a sizable biomagnification through the food chain although it seems that most organisms get their load of butyltins from their food. TBT is clearly located in redfish, shrimps and bivalves (BSAF = 11) whereas mud star, brittle star, snow crab and whelk (BSAF = 0.51) experienced much lower levels in their tissues. However, total butyltins BSAFs of gastropods suggest a particular retention of DBT and MBT into unidentified binding sites. Toxicological effects of such levels of butyltins in tissues and organs of these organisms are unknown, except for whelks.

Biological effects

Imposex is documented in more than 120 gastropod species. Concentrations of TBT as low as 0.5 ng l^{-1} can induce Imposex in meso and neogastropods (Evan and Nicholson, 2000; Ten Hallers-Tjabbes et al., 2003). Consequently, levels recorded in *B. undatum* from Baie des Ha! Ha! were sufficient to cause imposex processes.

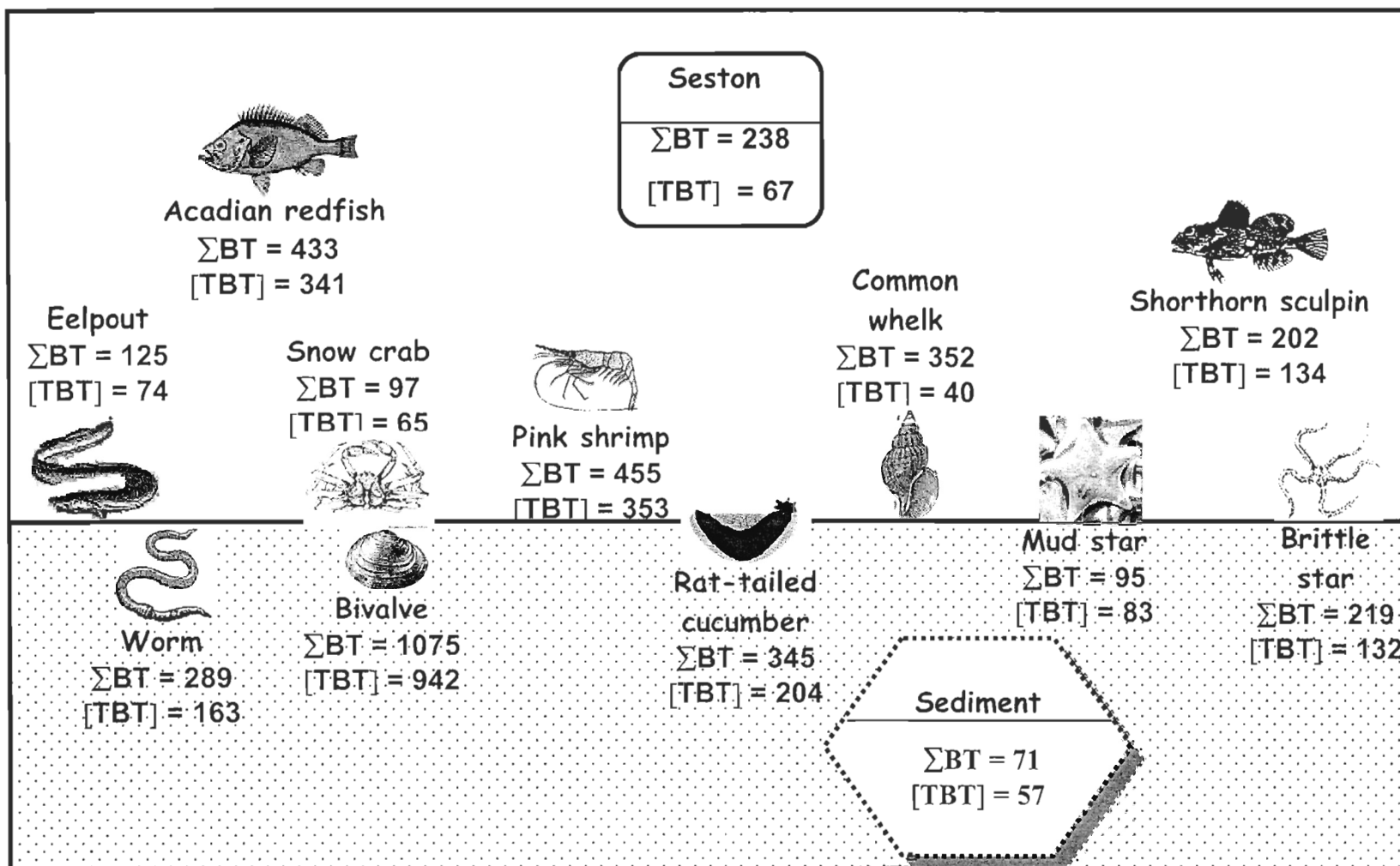


Fig. 9: Mean concentrations (ng Sn g^{-1} d.w.) of total butyltin compounds (ΣBT) and TBT in all organisms collected at all sites in the Saguenay Fjord from 1999 to 2002.

Results revealed that the effects of Imposex were accentuated closest to the source of contamination, at Port-Alfred (Fig. 1). A number of studies have already shown that effects from single-point sources depend upon the distance from the source (Minchin et al., 1997).

However, it is important to note that results also suggest the possibility of a feminizing factor. In *Buccinum undatum*, the ratio of males to females is thought to be 1:1 (Mensik et al., 1996; Nicholson and Evans, 1997), and the findings from our samples were far from this ratio that is usually seen in nature. A feminizing substance may be causing low occurrence of males and the presence of tributyltin (TBT), a masculinizing xenobiotic, may be increasing the total number of whelks with masculine features such as the penis. Feminizing substances (Jobling et al., 2003; Stachel et al., 2003) in the environment may also be affecting the occurrence of Imposex bringing it to lower levels, and thus interfering with the accuracy of biomonitoring the effects of Imposex causing agents such as TBT. In this case, estrogen mimicks can be counteracting the masculinizing effects in *B. undatum* posed by increased testosterone levels caused by TBT.

A first report from in an intertidal harbour zone located at the mouth of the Saguenay Fjord revealed that soft-shell clams were subject to masculinizing effects consistent with biological effects of organotins are in some other marine invertebrates (Gagné et al., 2003). Further studies are essential to determine the susceptibility of different species to organotin pollution.

CONCLUSION

This work is the first to fully describe the distribution of butyltin species in various tissues of pelagic and benthic organisms living in sub-Arctic coastal waters. Clearly, butyltin compounds were bioaccumulated in organisms at all trophic levels. Concentrations in different organisms as well as in different organs and tissues within the same species vary by 2 or 3 orders of magnitude often obscuring expected temporal or spatial trends. These field results confirm that butyltin bioaccumulation depends on three key factors:

- 1- The level of contamination in the habitat of organisms is the first determining factor explaining high levels of BTs in most organisms at all stations of the Saguenay Fjord due to its particular geomorphology creating a semi-enclosed water body which retains most TBT released by commercial ships.
- 2- The assimilation pathways appear as the second factor explaining the high variability in butyltin bioaccumulation and govern the extent to which different species accumulate butyltins from water, sediment or their diet. In our study, food appears to be the major route of accumulation in most species although high concentrations found in gills of *S. fasciatus* may indicate a contamination via seawater.
- 3- The ability or lack of ability to metabolize TBT is the third factor modifying butyltin species within organs and tissues. Species with lower capacity to degrade TBT become good accumulators of TBT such as *M. arenaria* and *S. costata*. This factor seems to be also quite significant for sediment dwelling organisms such as rat-tailed sea cucumber and worms whose contamination levels are equivalent to

those observed for organisms such as fish and crustaceans although they are continuously in contact with contaminated sediment.

Discrimination between assimilation and metabolism is almost impossible with field data because the competing rates of uptake and elimination are dependant upon other factors such as butyltin properties (adsorption, sequestration, availability) and enzymatic activities in each organism. Toxicological risks might be present for most organisms in the Saguenay Fjord and depend on organism sensitivity to TBT and DBT. Imposex observed in *B. undatum* from Baie des Ha! Ha! is the first reported indication of an environmental effect of butyltins in the Saguenay Fjord.

Acknowledgements - The authors wish to thank G. Canuel and K. Belzile for their excellent technical assistance and suggestions. This research was supported by the Canadian Research Chair in molecular ecotoxicology and NSERC-Discovery grant (EP).

REFERENCES

- Albalat, A., Potrykus, J., Pempkowiak, J. and Porte, C., 2002. Assessment of organotin pollution along the Polish coast (Baltic Sea) by using mussels and fish as sentinel organisms. *Chemosphere* 47, 165-171.
- Alzieu, C., 2000. Impact of tributyltin on marine invertebrates. *Ecotoxicology* 9, 71-76.

- Andersson, T., Förlin, L., 1992. Regulation of the cytochrome P450 enzyme system in fish. *Aquatic Toxicology* 24, 1-20.
- Barron, M.G., 1990. Bioconcentration. Will water-borne organic chemicals accumulate in aquatic animals ?. *Environment Science Technology* 24, 1612-1618.
- Békri, K., Pelletier, É., 2004. Trophic transfer and vivo immunotoxicological effects of tributyltin (TBT) in polar seastar *Leptasterias polaris*. *Aquatic Toxicology* 66, 39-53.
- Brêthes, J.C., Parent, B., Pellerin, J., 1994. Enzymatic activity as an index of trophic resource utilization by the snow crab *chionoecetes opilio* (*O. fabricius*). *Journal Crustacean Biology* 14, 220.
- Bruschweiler, B.J., Wurgler, F.E., Fent, K., 1995. Cytotoxicity in vitro of organotin compounds to fish hepatoma cells PLHC-1 (*poeciliopsis lucida*). *Aquatic Toxicology* 32, 143-160.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G., Burt, G.R., 1989. Uptake and transformation of super (14)C-labelled tributyltin chloride by the dog-whelk, *N. lapillus*, importance of absorption from the diet. *Marine Environment Research* 28, 241-245.
- Chau, Y.K., Yang, F., Brown, M., 1997. Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue. *Analytica Chimica Acta* 338, 51-55.
- Couture, R., 1971. *Pandalus borealis* Kröyer dans le fjord du Saguenay. Ministère de l'industrie et du Commerce. Direction générale des pêches. Service de biologie. Cahier d'information, n° 54.

- Evans, S.M., Nicholson, G.J., 2000. The use of imposex to assess tributyltin contamination in coastal waters and open seas. *Science Total Environment* 258, 73-80.
- Gagné, F., Blaise, C., Pellerin, J., Pelletier, É., Douville, M., Gauthier-Clerc, S., Viglino, L., 2003. Sex alteration in soft-shell clams (*Mya arenaria*) in an intertidal zone of the Saint Lawrence River (Quebec, Canada). *Comp Biochemistry Physiology Part C* 134, 189-198.
- Gascon, D., 2003. Redfish multidisciplinary research zonal program (1995-1998): final report. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences, 2462.
- Gibbs, P.E., Pascoe, P.L., Burt, G.R., 1988. Sex change in the female dog-whelk, *Nucella lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paints. *Journal Marine Biology Associated U. K.* 68, 715-731.
- Gobeil, C., Clermont, Y., Paquette, G., 1997. Concentrations en mercure, plomb et cadmium chez divers espèces de poissons de fond, poissons pélagiques et de crustacés de l'estuaire et du golfe du St Laurent et du fjord du Saguenay. *Rapport Statistic Canadian Science Halieutic Aquatic*, 1011.
- Harris, J.R.W., Cleary, J.J., Valkir, A.O., 1996. Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In Champ MA, Seligman PF (eds) *Environmental Fate and Effects*. Chapman Hall, London, U.K., pp. 459-473.
- Jobling, S., Casey, D., Rodgers-Gray, T., Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Pawlowski, S., Baunbeck, T., Turner, A.P., Tyler, C.R., 2003. Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. *Aquatic Toxicology* 65, 205-220.

- Kannan, K., Falandysz, J., 1997. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the Polish coast of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 34, 203-207.
- Kannan, K., Senthilkumar, K., Elliott, J.E., Feyk, L.A., Giesy, J.P., 1998. Occurrence of butyltin compounds in tissues of water birds and seaducks from the United States and Canada. *Archives Environment Contamination Toxicology* 35, 64-69.
- Kannan, K.S., Tanabe, S. and Tatsukawa, R., 1995. Phenyltin residues in horseshoes crabs, *Tachypleus tridentatus* from Japanese coastal waters. *Chemosphere* 30, 925-932.
- Langston, W.J., 1996. Recent developments in TBT ecotoxicology. *Toxicology Environment News* 3, 179-187.
- Langston, W.J., Bryan, G.W., Burt, G.R., Pope, N.D., 1994. Effects of sediment metals on estuarine benthic organisms. R&D Note 203, National Rivers Authority.
- Lee, R.F., 1986. Metabolism of bis(tributyltin) oxide by estuarine animals. In *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans'86 Conference, Marine Technology Society, Washington DC, USA*, pp. 1182.
- Lee, R.F., 1991. Metabolism of tributyltin by marine animals and possible linkages to effects. *Marine Environment Research* 32, 29-35.
- Lee, R.F., Valkirs, A.O., Seligman, P.F., 1989. Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environment Science Technology* 23, 1515-1518.
- Maguire, R.J., 2000. Occurrence and seasonal variation of tributyltin in marinas on Lake Ontario, Canada. *Water Quality Research Journal Canada* 4, 681-691.

- Mamelona, J., Pelletier, É., 2003. Butyltins biomagnification from macroalgae to green sea urchin: a field assessment. *Applied Organometallic Chemistry* 17, 759-766.
- Martell, A., Larrivee, D.H., Himmelman, J.H., 1986. Behaviour and timing of copulation and egg-laying in the neogastropod *Buccinum undatum*. *Journal Exp Marine Biology Ecology* 1, 27-42.
- Mensik, B.P., ten Hallers-Tjabes, Kralt. J., Freriks, I.L., Boon, J.P., 1996. Assessment of Imposex in the common whelk, *Buccinum undatum* from the Eastern Scheldt, the Netherlands. *Marine Environment Research* 4, 315-325.
- Michel, P., Averty, B., 1999. Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the Northwestern Mediterranean. *Environment Science Technology* 15, 2524-2528.
- Minchin, D., Bauer, B., Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Duggan, C.B., 1997. Biological indicators used to map organotin contamination from a fishing port, Killybegs, Ireland. *Marine Pollution Bulletin* 34, 235-243.
- Minchin, D., Oehlmann, J., Duggan, C.B., Stroben, E., Keating, M., 1995. Marine TBT antifouling contamination in Ireland in 1987. *Marine Pollution Bulletin* 30, 633-639.
- Morcillo, Y., Porte, C., 1998. Monitoring of organotin compounds and their effects in marine mollusc. *Trends Analytical Chemistry* 17, 109-116.
- Mousseau, P., Armellin, A., 1995. Synthèse des connaissances sur les communautés biologiques du Saguenay. Rapport technique. Zones d'intervention prioritaire 22 et 23. Environnement Canada, Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, p 246.

- Nicholson, G.J., Evans, S.M., 1997. Anthropogenic impacts on the stocks of the common whelk *Buccinum undatum* (L). Marine Environment Research 44, 305-314.
- Parsons, L.S., Parsons, D.G., 1976. Effects of diurnal variation in availability upon estimation of redfish numbs and biomass from stratified-random bottom trawl surveys. Sel Pap ICNAF no 1, p 19-29.
- Pechenick, Jan. A., 2000. Biology of the invertebrates, 4th ed, Boston, Toronto: Mc Graw-Hill, c1985, p 578.
- Pelletier, É., Normandeau, C., 1997. Distribution of butyltin residues in mussels and sea stars of St-Lawrence Estuary. Environmental Technology 18, 1203-1208.
- Quevauviller, P., Donard, O.F.X., Etcheber, H., 1994. Butyltin distribution in a sediment core from Arcachon harbour (France). Environment Pollution 84, 89-92.
- Regoli, L., Chan, H.M., de Lafontaine, Y., Mikaelian, I., 2001. Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and sediments of the Quebec City harbour area of the St. Lawrence River. Aquatic Toxicology 53, 115-126.
- Rouleau, C., Gobeil, C., Tjälve, H., 1999. Pharmacokinetics and distribution of dietary tributyltin and methylmercury in the snow crab (*Chionoecetes opilio*). Environment Science Technology 33, 3451-3457.
- Sarradin, P.M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C., Astruc, M., 1995. Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. Science Total Environment 170, 59-70.
- Schafer, C.T., Smith, J.N., Côté, R., 1990. The Saguenay Fjord : A major tributary to the St. Lawrence Estuary. In : El-Sabh MI, Silverberg N (eds) Oceanography of a large-

- Scale Estuarine System. Coastal and estuarine Studies, Vol.39. Springer-Verlag. New-York, p.378-420.
- Senthilkumar, K., Duda, C.A., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Falandysz, J., Giesy, J.P., 1999. Butyltin compounds in sediment and fish from the Polish coast of Baltic sea. Environment Science Pollution 6, 200-206.
- Shawky, S., Emons, H., 1998. Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic ecosystems. Chemosphere 3, 523-535.
- Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O-P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G., Theobald, N., 2003. Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries. Environment Pollution 124, 497-507.
- St-Jean, S.D., Courtenay, S.C., Pelletier, É., St-Louis, R., 1999. Tributyltin concentrations in sediments and blue mussels (*Mytilus edulis*) of the southern Gulf of St. Lawrence, Canada. Environment Technology 20, 181-189.
- St-Jean, S.D., Pelletier, É., Courtenay, S.C., 2002 a. Hemocyte functions and bacterial clearance affected in vivo by TBT and DBT in the blue mussel *Mytilus edulis*. Marine Ecology Progress Series 236, 163-178.
- St-Jean, S.D., Pelletier, É., Courtenay, S.C., 2002 b. Very low levels of waterborne butyltins modulate hemocyte function in the blue mussel *Mytilus edulis*. Marine Ecology Progress Series 236, 155-161.
- St-Louis, R., Pelletier, É., Marsot, P., 1997. A mechanistic approach to tributyltin (TBT) sorption by marine microflagellated alga *Pavlova lutheri*. Applied Organometal Chemistry 11, 543-550.

- St-Louis, R., de Mora, S., Pelletier, É., Doidge, B., Leclair, D., Mikaelian, I., Martineau, D., 2000. Hepatic butyltin concentrations in Beluga Whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary and Northern Quebec, Canada. *Applied Organometal Chemistry* 14, 218-226.
- Strand, J., Jacobsen, J.A., Pedersen, B., Granmo, A., 2003. Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. *Environmental Pollution* 124, 7-15.
- Sudaryanto, A., Takahashi, S., Monirith, I., Ismail, A., Muchtar, M., Zheng, J., Richardson, B.J., Subramanian, A., Prudente, M., Duc Hue, N., Tanabe, S., 2002. Asia-Pacific mussel watch: monitoring of butyltin contamination in coastal waters of Asian developing countries. *Environment Toxicology Chemistry* 10, 2119-2130.
- Takahashi, S., Tanabe, S., Tsunemi, K., 1997. Deep sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Environment Science Technology* 31, 3103-3109.
- Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I., Miyazaki, N., 1999. Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem. *Archives Environment Contaminant Toxicology* 37, 50-61.
- Takeuchi, I., Takahashi, S., Tanabe, S., Miyazaki, N., 2001. Caprella watch: a new approach for monitoring butyltin residues in the ocean. *Marine Environment Research* 52, 97-113.
- Ten Hallers-Tjabbes, C.C., Wegener, J.W., Van Hattum, B., A.G.M., Kemp JF, Ten Hallers E, Reitsema TJ, Boon J.P., 2003. Imposed and organotin concentrations in *Buccinum*

- undatum* and *Neptunea antiqua* from the North Sea : relationship to shipping density and hydrographical conditions. *Marine Environmental Research* 55, 203-233.
- Tselentis, B.S., Tzannatos, E.S., 2000. Butyltin compounds in coastal sediments of areas associated with maritime facilities in Greece. *Fresenius Environment Bulletin* 9, 499-507.
- Vladykov, V.D., 1946. Nourriture du marsouin blanc ou beluga (*Delphinapterus lucas*) du fleuve Saint Laurent. Contribution du département des pêcheries, Québec, n°17, 132p.
- Viglino, L., Pelletier, É., St Louis, R., 2004. Highly persistent butyltins in Northern marine sediments : a long term threat for the Saguenay Fjord (Canada). *Environmental Toxicology Chemistry* 11, 2673-2681.

**CHAPITRE IV: HIGHLY PERSISTENT BUTYLTINS IN
NORTHERN MARINE SEDIMENTS: A LONG TERM
THREAT FOR THE SAGUENAY FJORD (CANADA)**

L. Viglino, É. Pelletier and R. St-Louis

(Environmental Toxicology and Chemistry, vol.23 (11), pp. 2673-2681, 2004)

Résumé

Une étude sur la distribution des composés butylétains s'est effectuée dans les sédiments du fjord du Saguenay (Canada), système marin semi-fermé dont les sédiments sont continuellement soumis aux conditions froides sub-arctiques. Les concentrations en butylétains totaux (tributylétain (TBT), dibutylétain (DBT), et monobutylétain (MBT)) variaient de 6 à 288 ng Sn/g poids sec, soit des concentrations similaires reportées pour les milieux côtiers contaminés sujets à un fort trafic maritime. Or dans le fjord, le trafic maritime n'est que saisonnier et limité. Dans chaque carotte sédimentaire, les profils de distribution des butylétains indiquaient clairement une persistance élevée du TBT, composé dominant par rapport aux autres espèces. Les conditions océanographiques particulières du fjord du Saguenay (basse température, sédiment anoxique, et faible taux d'échange des eaux profondes) combinées à un coefficient de partition eau-sédiment élevé ($K_{dobs} = 1,0 \times 10^4$ à $1,2 \times 10^4$ L/kg) et un faible flux de diffusion eau-sédiment ($J_1 = 13 \times 10^{-8}$ mol/m²/an) sont responsables de l'enfouissement et de la préservation/conservation du TBT dans cet écosystème marin. La demie-vie du TBT dans les sédiments profonds a été ainsi approximativement estimée à 87 ± 17 ans, impliquant une vitesse de dégradation beaucoup plus lente que celles déjà publiées. Enfin, un déluge ayant eu lieu cinq ans avant l'échantillonnage, cela nous a permis de calculer un flux de diffusion peu élevé entre les couches du pré-déluge vers la couche post-déluge ($j_2 = 2 \times 10^{-8}$ mol/m²/an), indiquant une séquestration permanente du TBT dans les couches enfouies.

Abstract

An exhaustive study of the distribution of butyltin species was conducted in the sediment of the Saguenay Fjord (Canada), a semi-enclosed marine system with sediment permanently submitted to sub-Arctic cold conditions. Concentrations of total butyltins (tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT)) ranged from 6 to 288 ng Sn/g dry weight (d.w.) and were typical of those reported for contaminated coastal areas in spite of a limited seasonal traffic of commercial vessels in the Fjord. The distribution profiles of butyltin species in four sediment cores indicated clearly the high persistence of tributyltin (TBT) which was dominating other species. The particular oceanographic conditions of the Saguenay Fjord (low seawater temperature, anoxic sediments and low exchange rate of deep waters) combined with a high sediment/porewater partition coefficient ($K_{dobs} = 1.0 \times 10^4$ to 1.2×10^4 L/kg) and a low sediment/water diffusive flux of TBT ($J_1 = 13 \times 10^{-8}$ mol/m²yr.) are responsible for the burial and preservation of TBT in this marine ecosystem. The half-life of TBT in deep sediment was estimated to about 87 ± 17 years which implies a much slower degradation rate than any previously reported ones. Finally, a flood event which occurred five years before the sampling enabled us to calculate a very slow diffusive flux from the pre-flood to the post flood layer ($J_2 = 2 \times 10^{-8}$ mol/m²yr.) indicating an almost permanent sequestration of TBT in buried layers.

INTRODUCTION

Antifouling paints are still the most important source of tributyltin (TBT) to the marine environment, although agricultural applications and sewage sludge discharges also contribute to its presence [1]. TBT is well known to be highly toxic to many aquatic organisms and contamination by this organometal is still considered as the most important ecotoxicological threat of the last decade in coastal waters [2]. Recent studies have shown the expansion of butyltin pollution in oceanic waters and deep ecosystems [3] even if its partial ban really led to a significant decrease of butyltin water concentrations in many coastal locations around the world. In many locations sediment concentrations have shown only a modest decline in the last 20 years and studies have demonstrated that TBT degradation to dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) was largely conditioned by the redox state and temperature of sediments [4]. Colder temperatures slow down the process by reducing the growth of the organisms responsible for the biological breakdown of TBT. Unfortunately, the largest part of the TBT deposited in the marine environment is found on relatively cold locations where its half-life in sediments is estimated to be years and decades [5].

Even if the International Maritime Organization (IMO) proposed to prohibit the presence of TBT paints on ship hulls by 2008, the already ubiquitous distribution and persistence of butyltins in sediments means a probable long-term contamination and toxic threat to the world's marine ecosystems. Contaminated sediments, especially those in cold environments, represent a constant source of butyltins to the overlying water and

consequently may continue to exert toxic effects to biota for decades even after the enforcement of a general ban of TBT paints [6].

There is an urgent need to understand and predict the fate of butyltins in high latitude marine ecosystems and thus help the environmental management of coastal zones impacted with butyltins. Several field studies confirmed the presence of butyltins in sediments of cold areas such as northern region [7, 8] and even sub-Artic Canadian coastal systems [1]. However, no exhaustive investigations have yet been conducted on TBT persistence and fate in sediments of these marine systems. Additionally, most of the work done on the butyltin contamination in Northern ecosystems has been focused on various harbours and along major shipping routes but never in semi-enclosed environments such as the Saguenay Fjord (Quebec, Canada) where shipping activities are rather limited.

The Saguenay Fjord is a narrow and deep submerged glacial valley (maximum depth ≈ 275 m) extending from the Saguenay River in the north of Quebec to the St. Lawrence Estuary at Tadoussac over a distance of about 90 km (Fig. 1). The geomorphology of the Fjord is characterized by two elongated deep basins (200-274 m) separated by a shallow broad sill, and semi-enclosed by a very shallow sill (30m deep) near its connection with the St. Lawrence Estuary. Water circulation has a two-layer well stratified estuarine structure with a sharp and shallow (7-10 m) thermohalocline below which bottom waters are salty, generally well mixed and oxygenated, and displaying only minor annual temperature variations between 0.5 and 2 °C [9].

This large North American Fjord is an exceptional environment where the diversity of the marine life has prompted the Canadian government to create the first Canadian

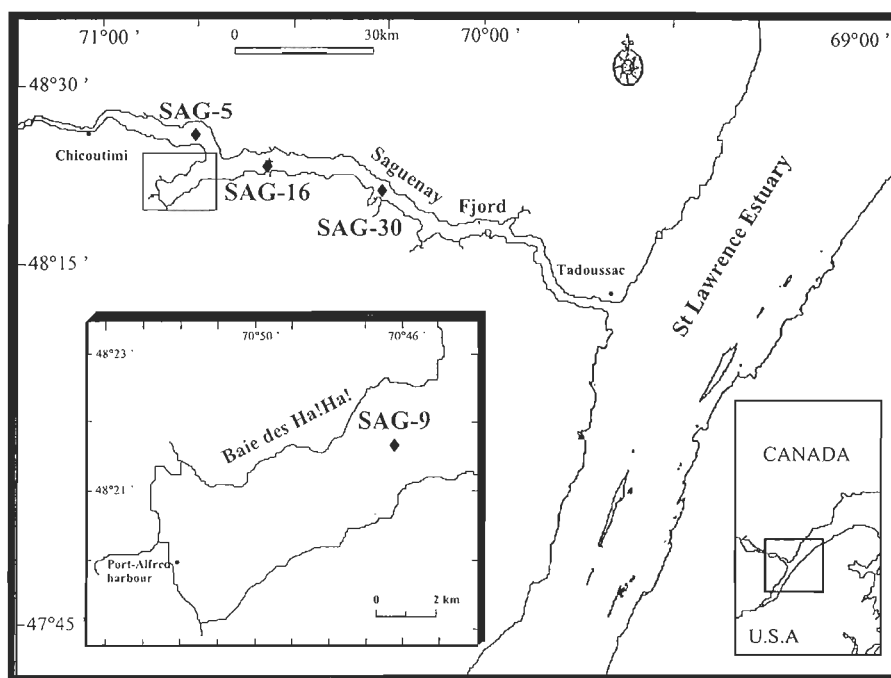


Fig. 1: Map of Saguenay Fjord, Canada, showing sampling stations

marine park in 1998 which intends to protect the Fjord from almost any direct human impacts (commercial fishing, dredging, industrial and municipal discharges...) except for the commercial shipping. In 1997, 446 large commercial vessels carrying bauxite, aluminium lingots and paper rolls travelled through the Fjord up to Port-Alfred in the Baie des Ha! Ha! (www.innav.gc.ca). Although the Saguenay Fjord supports a limited and seasonal traffic, TBT contamination was suspected and a preliminary study in this area has already detected butyltins in sediment at a depth of 285 m in the main basin [10].

In July 1996, heavy rains caused an exceptional flash flood in many rivers of the Saguenay Fjord drainage basin and more than $15 \times 10^6 \text{ m}^3$ of sediment and debris were carried into Baie des Ha! Ha! in a few hours. As much as 50 cm of post glacial clays were deposited and buried the old contaminated sediment, thus providing a flood capping layer which was rapidly recolonized by benthic species [11]. This event offered a unique opportunity to measure the possible diffusion of TBT from the previously contaminated sediment to the new sediment layer and to assess the very recent input of TBT from shipping activities. This paper presents the first recorded distribution profiles of butyltin species in sediment cores from the Saguenay Fjord. Profiles were utilized to estimate the TBT half-life and its partitioning between sediment and porewater, to calculate the present TBT input to the sediment and finally to evaluate the efficiency of the capping layer as a barrier able to sequestrate butyltins.

MATERIALS AND METHODS

Study site and sample collection

Sediment cores were collected at four stations during two research expeditions in May 2001 and 2002. Three stations were located along the main axis of the Saguenay Fjord: near the head of the Fjord (SAG-05; 90 m deep), in the upstream basin (SAG-16; 255 m deep) and in the deepest seaward basin (SAG-30; 265 m deep). A fourth station was located in the Baie des Ha! Ha! (SAG-09; 150 m deep) which has the same oceanographic characteristics as the Fjord itself (Fig. 1). Samples were collected with a multicore sampler holding eight tubes (Maxicorer Mark V-4000, Bowers & Connebly, Archbuie-Taynuilt-Argyll, Scotland) (5 cm id x 70 cm length). This corer has the capacity to operate very slowly at the surface of the sediment and preserve intact the water/sediment interface. Immediately after collection, two cores were sectioned into 0.5 to 2-cm segments, and subsamples were kept frozen at -20°C until analysis. The first core was used for the determination of the water content and geochemical characterization of the sediment and the second one was used for butyltin analysis. Sediment porewaters were extracted from a third core (only for SAG-05 and SAG-30) using nitrogen pressurized squeezers, modified to filter the water through a 0.45 µm Type HA Millipore® filter (Fisher Scientific, Nepean, ON, Ca) as it passed directly into a 50 ml syringe [12]. After the addition of 40 µl of

concentrated HNO_3 to inhibit adsorption and degradation of TBT, samples were frozen immediately and maintained at -20°C until the analysis of butyltins.

Sediment characteristic analysis

The water content (%) was obtained by weight difference after oven drying sediment at 50°C for 48h. After addition of HCl (1M) to dry sediment to remove carbonates, organic carbon content (%TOC) was determined by Carbon-Hydrogen-Nitrogen (CHN) analysis (Perkin-Elmer auto-analyser, model 2400, Montréal, Qc, Canada). The analytical precision of the CHN analyser was estimated from duplicate samples to be $\pm 0.2\%$ for C. Granulometry analysis was done with a Coulter LS100 apparatus (Coulter, USA) [13]. Sediment particles were classified as: clay ($0.4 - 4\ \mu\text{m}$), silt ($4 - 63\ \mu\text{m}$) and sand ($63\ \mu\text{m}$ to $2\ \text{mm}$).

Analytical procedure for organotin determination

Extraction

Butyltins were determined following the method published by Michel and Averty (1991) [14] with some modifications indicated hereafter.

Sediment. Each freeze-dried sediment sample (0.3 g) was suspended in 10 ml HCl 1M in a 20 ml Teflon[®] tube (Nalgen Nunc, Rochester, NY, USA). After a continuous stirring of 14-16h on a wrist-shaker, 5 ml of a hexane/tropolone solution was added to the acidic solution. Following a 60-min stirring, each tube was centrifuged and the organic layer recovered. The extraction was repeated with 5 ml of the hexane/tropolone and 100 µl of tetrabutyltin (1 ppm) was added as internal standard (97% purity, Aldrich Chemical); Repetitive injections of tetrabutyltin in hexane showed no traces of TBT and DBT. The second organic phase was recovered and combined with the first one and the volume reduced to 2-3 ml under a nitrogen stream at room temperature. Then, 2 ml of an acetate buffer (pH 4.5) and 0.5 ml of 2% (weight/volume) sodium tetraethylborate (NaBEt₄) aqueous solution (Strem Chemicals, Newburyport, MA, USA) were added to the organic extract. After a 20-min stirring, the tube was centrifuged, the organic layer removed and cleaned on a silica gel micro-column (6 mm id) by elution with 8 ml of hexane. The volume of the extract was reduced to 200 µl under a nitrogen stream at room temperature.

Porewater. The extraction method was adapted from a method developed for seawater [15]. Porewater sample (250-300 ml) was placed in a volumetric flask and the pH was adjusted to 5.5 by addition of nitric acid. Then, 0.1 ml of 4% (w/v) NaBEt₄ aqueous solution was added, and the preparation was stirred vigorously for 5 min. A volume of 10 ml of pentane/isooctane mix (4:1) was added and the solution vigorously stirred for 10 min. After decantation of the organic layer and addition of 100 µl of tetrabutyltin as an internal standard, the extract was concentrated under a stream of nitrogen to a volume of 200 µl.

Instrumental setup

For porewater samples, 1.0 μl of ethylated butyltin species was injected and butyltins quantified on a Varian 3300 gas chromatograph (GC) coupled to a Finnigan MAT ion-trap detector (ITD) (Perkin Elmer, USA). A DB-5MS fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm i.d; J&W Scientific, Folsom, CA, USA) was used for all analyses with helium as carrier gas at a flow rate of 1.0 ml/min. The instrument detection limits were 15 pg as Sn for TBT, DBT and 25 pg for MBT. Butyltin species in sediment cores were also quantified by gas chromatograph - mass spectrometry (GC-MS) on a Finnigan PolarisQ Ion Trap GC/MSn operated in single ion monitoring (SIM) (Thermo Finnigan, USA). A Rtx-5MS[®] fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm i.d; Restek [®], J&W capillary columns, Brockville, Ontario, Ca) was used for the analysis. The detection limit was 1.5 pg Sn for TBT, DBT and MBT. Identification of butyltins was based on their mass spectra and retention times. For both instruments, the quantification of the integrated peak areas was performed with reference to the internal standard (tetrabutyltin). The recovery of butyltin species was determined by successive extractions (n=6) of standard sediment certified reference material (CRM 462) and was $58 \pm 8\%$ (mean \pm S.D.) for TBT, and $59 \pm 5\%$ for DBT. As certified standard seawater is not yet available for organotin compounds, the recovery of butyltin species was done with Saguenay seawater spiked with a MBT + DBT + TBT mixture at a nominal concentration of 60 ng Sn/L. The results (n = 6) were $72\% \pm 7$ (mean \pm S.D.) for TBT, $83\% \pm 5$ for DBT and $82\% \pm 4$ for MBT. The concentrations of different butyltins were corrected for the recovery and are reported as tin (ng Sn per g of dry sediment).

Statistical analysis

SigmaStat® v5 from Jandel Scientific Software (SPSS Incorporation) was used for statistical analysis. To evaluate the correlation existing between the different physico-chemical parameters in the sediment, Spearman correlation method was applied. The first value indicated the correlation factor (R_s); the second was the correlation probability (p).

RESULTS

Sediment characteristics

Sediment characteristics were in good agreement with data reported in previous studies on Saguenay Fjord [16]. The upper arm (SAG-05) and the Baie des Ha! Ha! cores (SAG-09) are mainly characterized by sandy mud sediments whereas the upstream basin (SAG-16) and deepest seaward basin (SAG-30) sediments are mainly mud. Organic carbon content was relatively low in all cores and ranged from 0.60 to 2.92% with the highest values in the deep basin core. SAG-09 is standing out from others by sediment characteristics variations throughout the core. SAG-09 core contains a sand layer at 18-cm depth corresponding to the interface between the pre-flood sediment surface and the thick

flood layer deposited in July 1996 [17]. The organic carbon content also varied with a mean level of 2.53% in the upper and bottom layers and of 1.56% in the intermediary layer.

Vertical distribution of butyltin species

Butyltins were detected at all depths in the four sediment cores. Concentrations varied widely between cores depending on their location (Fig. 2 and 3). In general, TBT was the most abundant butyltin species, ranging from 4 to 206 ng Sn/g d.w. Breakdown products were also found at concentrations from 0.9 to 43 ng Sn/g d.w. for DBT and 0.7 to 39 ng Sn/g d.w. for MBT. TBT/DBT ratios were also calculated and are presented in Table 1.

Core SAG-05

Tributyltin concentrations fluctuated between 4 to 36 ng Sn/g d.w. (Fig. 2). Although the TBT concentration decreased steadily with depth, the trend was irregular in this core. DBT and MBT showed concentrations ranging from 0.9 to 25 ng Sn/g d.w. and 0.7 to 7 ng Sn/g d.w., respectively. In opposition to the other stations, TBT and DBT concentrations were in the same range (Fig. 2) and gave a TBT/DBT ratio ranging around 1-2 except for the two deepest layers (Table 1).

Table 1. Tributyltin (TBT)/dibutyltin (DBT) ratio distribution in sediment cores from station SAG-05 in the upper arm, station SAG-16 in the upstream basin and station SAG-30 in the deep basin of Saguenay Fjord and from station SAG-09 in the Baie des Ha! Ha! (Quebec, Canada).

SAGUENAY FJORD						BAIE DES HA! HA!	
SAG-05		SAG-16		SAG-30		SAG-09	
Depth TBT/DBT		Depth TBT/DBT		Depth TBT/DBT		Depth TBT/DBT	
(cm)		(cm)		(cm)		(cm)	
0-0.5	0.9	0-1	16.1	0-0.5	6.59	0-0.5	1.9
0.5-1	2.5	1-2	10.8	0.5-1	9.57	0.5-1	5.0
1-2	0.8	2-3	14.7	1-2	17.89	1-2	8.3
2-3	2.9	3-4	16.7	2-3	8.77	2-3	7.2
3-4	2.7	4-5	12.2	3-4	8.17	3-4	4.5
4-5	2.4	5-6	11.4	4-5	8.93	4-5	7.2
5-6	1.0	6-7	8.5	5-6	16.07	5-6	3.2
6-7	2.8	7-8	6.3	6-7	7.80	6-7	2.0
7-8	0.9	8-9	9.9	7-8	9.72	7-8	1.7
8-10	0.9	9-10	9.4	8-10	8.69	8-10	2.3
10-12	0.6	10-12	12.3	10-12	7.85	10-12	0.6
12-14	1.6	12-14	20.4	12-14	6.52	12-14	0.6
14-16	1.4	14-16	17.1	14-16	11.07	14-16	1.5
16-18	1.9	16-18	12.6	16-18	11.18	16-18	2.5
18-20	1.4	18-20	24.9	18-20	13.10	18-20	1.5
20-23	0.7	20-22	18.5	20-23	6.71	20-23	9.0
23-26	6.4	22-24	36.8	23-26	10.36	23-26	5.2
26-29	5.2	24-26	40.7	26-29	9.96	26-29	5.3
		26-28	29.8				
		28-30	8.3				

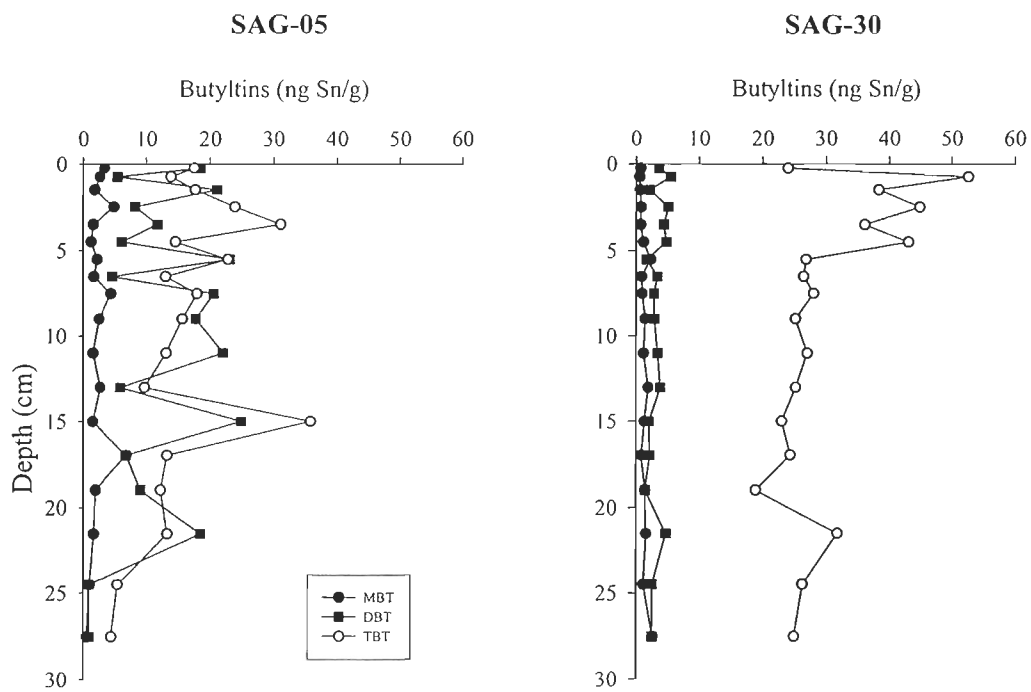


Fig. 2. Butyltin profiles (ng Sn/g d.w.) of sediments collected at station SAG-05 in the upper arm of the Saguenay Fjord, and at station SAG-30 in the deep basin of Saguenay Fjord.

Core SAG-16

TBT concentrations were higher in core SAG-16 (Fig. 3) than those observed in core SAG-05 (Fig. 2). The highest concentration was found in surface sediment, as the level declined steadily with depth and was relatively constant from a depth of 10 cm with a mean level of 39 ng Sn/g d.w. (Fig. 3). DBT and MBT were also present throughout the core at much lower concentrations than TBT. The DBT profile appeared similar in shape to the TBT one with a maximum concentration near surface of 12 ng Sn/g d.w. and a mean level of 4 ng Sn/g d.w. throughout the core. MBT levels were considerably lower and varied around 0.70 ng Sn/g d.w. (near detection limits) except for the 7-8 cm layer where the level was 4 ng Sn/g d.w. TBT/DBT ratios were higher than in core SAG-05 and varied from 6.3 to 40.7 (Table 1). The ratio showed variation with increasing depth but the highest values were in bottom sediment. In the first 22 cm layer of the core, the mean ratio was 13.8 and increased to 28.9 in the 22-30 cm layer.

Core SAG-30

As observed with the previous core, TBT was the most abundant butyltin species and exhibited a maximum in the first few cm with mean level of 43 ng Sn/g d.w. although the TBT concentration was only 24 ng Sn/g d.w. in the 0-0.5 cm layer (Fig. 2). TBT concentration showed a diminishing trend with depth to a minimum of 19 ng Sn/g d.w. at 18-20 cm layer, but TBT concentrations rose again with a maximum peak of 32 ng Sn/g d.w. at 20-22 cm layer (Fig. 2).

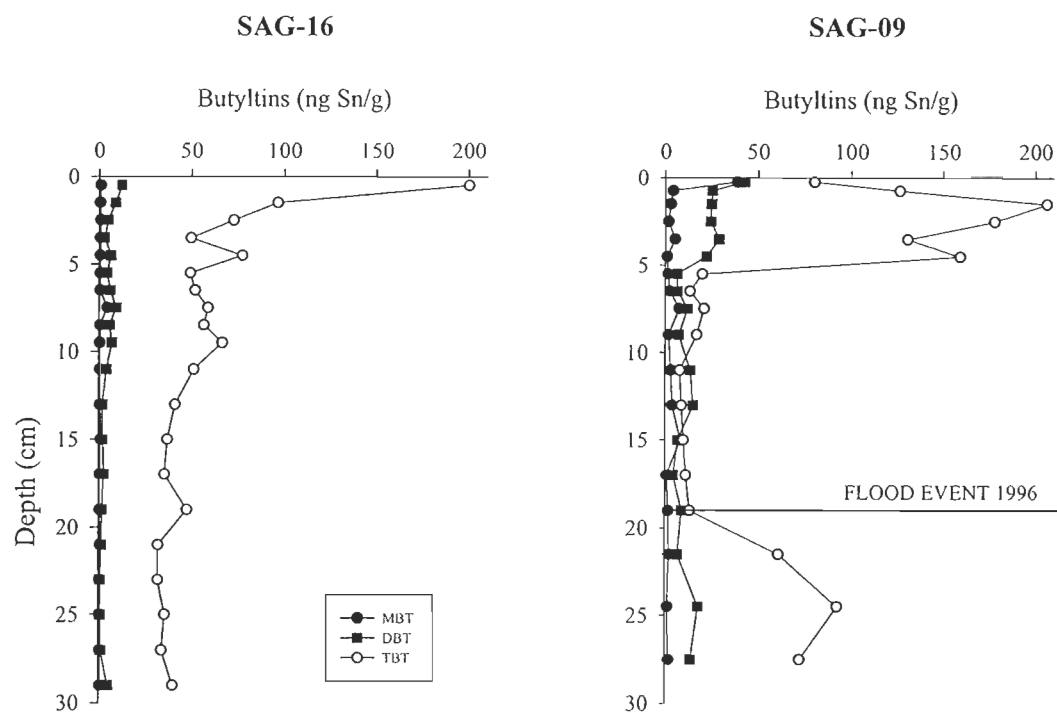


Fig. 3. Butyltin profiles (ng Sn/g d.w.) of sediments collected at station SAG-16 in the upstream basin of Saguenay Fjord, and at station SAG-09 in the Baie des Ha! Ha!.

TBT/DBT ratios varied from 6.52 to 17.9 (Table 1) and were relatively constant along the core with highest values appearing in the 1-2 cm and 5-6 cm layers.

Core SAG-09

The TBT profile found at SAG-09 was different from other cores because the sedimentary column was strongly influenced by the 1996 event described earlier. TBT concentrations were higher than those observed in the other cores (Fig. 3) with levels about two times higher than the SAG-16 and five times higher than SAG-05 and SAG-30. From a concentration of 80 ng Sn/g d.w. at the surface, the level increased sharply to 206 ng Sn/g d.w. at a depth of 1-2 cm. Then, it declined steadily with depth until about 8 ng Sn/g d.w. at 10-12 cm layer to increase again in deepest layers reaching similar levels found near the surface (Fig. 3). DBT and MBT were found in all sub-samples with concentrations ranging from 4 to 43 ng Sn/g d.w. for DBT and 0.74 to 39 ng Sn/g d.w. for MBT. DBT profile followed the TBT one with a diminishing trend with depth until about 4 ng Sn/g (d.w.) at 16-18 cm layer, then increased at the bottom of the core (Fig. 3). TBT/DBT ratios were relatively low and ranged from 0.6 to 8.8 (Table 1). In the 6-20 cm layer, it was quite low with mean level of 1.8 but increased to 6.5 in pre-flood sediment layer (Table 1).

Physicochemical parameters correlation

Statistical analysis revealed a weak but significant positive correlation ($R_s = 0.65$, $p = 0.004$) between sedimentary organic carbon contents and corresponding TBT concentrations only in the Baie des Ha! Ha! core (SAG-09). A similar positive correlation ($R_s = 0.51$, $p = 0.03$) was also found between organic carbon contents and corresponding DBT concentrations. Attempt to correlate grain size or water content to butyltin species was unsuccessful in all cores.

Recent inputs of TBT in Baie des Ha! Ha!

Core SAG-09 can be divided in three separate layers: the upper layer (0-5 cm) corresponding to the years 1996-2002, the intermediary flood layer with the lowest butyltin levels, and the bottom layer deposited before 1996. Post-glacial sediments eroded by the flood and transported to the Baie des Ha! Ha! were very poor in TBT with a mean concentration of about 11.3 ng (Sn)/g (d.w.) which was well below the level found in the deepest pre-flood sediment (Fig. 3). TBT was more abundant near the surface and in the deepest layer of core. On the contrary, TBT and the breakdown products (DBT, MBT) were in the same range within the intermediate layer (6-20 cm) (Fig. 3). Clearly the core shows that sediments contaminated with butyltins have been capped by a layer of clean silty post-

glacial sediments. Butyltins found in the 0.5 to 5 cm layer were deposited after the flood and slightly biomixed into the intermediate layer (Fig. 3).

Using a sediment density of 3.8 g/cm^3 , the total amount of TBT + DBT + MBT has been integrated over the first 10 cm of the SAG-09 core. The result of that estimation shows an average of 76 ng Sn/cm^3 . Because of the presence of a decreased concentration gradient of butyltins in Baie des Ha! Ha! from the deep water harbour (Port Alfred) to outside of the bay and the central location of SAG-09, value of total butyltins calculated from this core was considered as a representative average of butyltins throughout the Baie des Ha! Ha!. Consequently, we multiplied this value by the surface sediment of the bay ($2.59 \times 10^{11} \text{ cm}^2$) and found that the total amount of butyltins accumulated over the last five years was about 197 kg which means an average of 40 kg/year.

For comparison purpose, we also estimated the total input of TBT following the approach proposed by Davies et al (1998) [18] which is based on the proportion of global seaborne trade of vessels which circulate throughout the studied area. Considering the annual amount of TBT paints used in the world ($3470 \times 10^6 \text{ t}$) as estimated in 1984 [18], the average TBT content of marine paints applied annually to ship hulls (1200 t) and the proportion of the global trade passing through the Saguenay Fjord ($444 \times 10^3 \text{ t}$), it can be estimated that a maximum of 150 kg of TBT can be released in the Saguenay each year. According to Davies et al (1998), only 28% of this maximum value could be really released in the water column each year in the Saguenay Fjord which means about 45 kg/year.

Assuming that a large part of introduced TBT is settled by particulate matter within the bay and the absence of other sizeable TBT sources, it comes out that results from the theoretical estimation from the traffic approach [18] and the present field results based on one core are very close together and seems to represent a realistic assessment.

TBT diffusion from sediment

Two vertical diffusive fluxes of TBT (J) were calculated with $\partial C/\partial z$ values following the equation of diffusion given by Fick's law:

$$J = - \Phi D_s (\partial C/\partial z)$$

Where J is the vertical flux, Φ the porosity of sediment, and $\partial C/\partial z$ the concentration gradient. A first concentration gradient was calculated from TBT concentrations in the surface sediment layer of core SAG-09 to estimate a diffusive flux (J_1) from sediment to the water column. The second gradient was calculated from the pre-flood sediment-water interface (18-cm layer to the bottom) also in core SAG-09 to evaluate the TBT fate in relation to the flood capping layer (J_2). Dissolved TBT concentrations (ng Sn/L) in porewater and concentration gradients of the water/sediment interface (J_1) and capping layer (J_2) are presented in Fig. 4. The bulk sediment molecular diffusion coefficient (D_s) was given by $D_s = D_0/\theta^2$ where θ is the tortuosity and D_0 is the diffusion coefficient in

water. Due to the lack of previous TBT diffusion coefficient data in Saguenay, D_0 value was obtained from Traas et al (1996) [19] and the value of θ is assumed to be equal to $1 - \ln(\Phi^2)$ [20]. Positive values indicate upward fluxes. Calculation of both fluxes are detailed in Table 2 and shows positive and very small values of $13 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{yr}$ for J_1 and $2 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{yr}$ for J_2 .

Partition of butyltin compounds between porewater and sediment samples (K_{dobs})

The sediment porewater partitioning coefficient (K_{dobs}) was calculated for two cores (SAG-09 and SAG-16) by dividing butyltin concentration in the sediment (ng Sn/kg) by the butyltin concentration in water (ng Sn/L) (Table 3). The partition coefficient of MBT can not be calculated because MBT was not detected in porewater from both stations. No significant difference existed between TBT K_{dobs} calculated for SAG-16 ($1.0 \times 10^4 \text{ L/kg}$) and SAG-09 ($1.2 \times 10^4 \text{ L/kg}$). Similarly, the DBT values of K_{dobs} found for SAG-09 and SAG-16 were very close together (from $0.4 \times 10^3 \text{ L/kg}$ to $0.8 \times 10^3 \text{ L/kg}$).

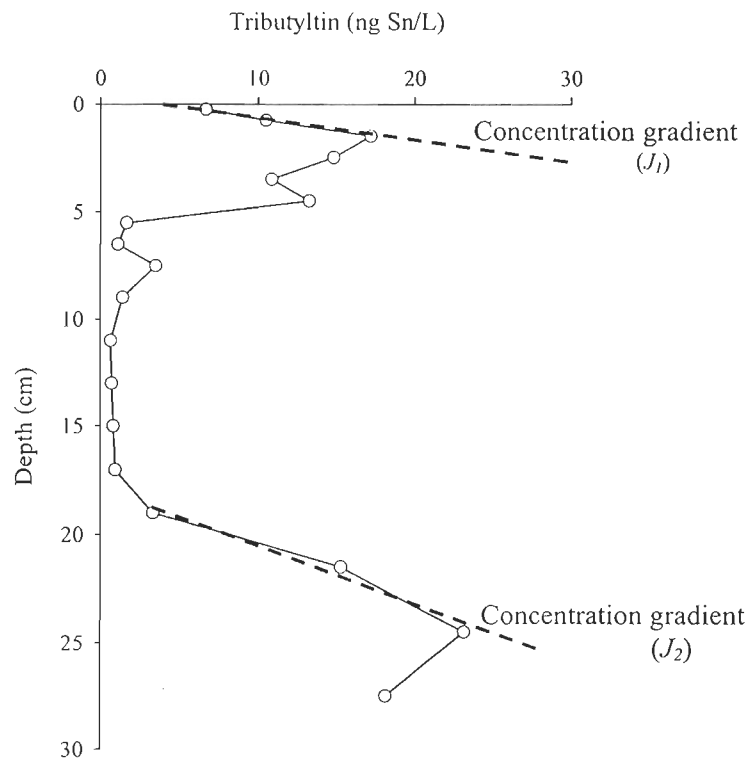


Fig. 4. Dissolved tributyltin (TBT) profiles (ng Sn/L) of pore water collected at station SAG-09 in the upstream basin of Saguenay Fjord. Hatched lines show slopes used to calculate concentration gradients ($\partial c / \partial z$).

Table 2. Diffusive flux (J_1) of tributyltin (TBT) from sediment to the water column and diffusive flux of TBT (J_2) from the pre-flood sediment water interface to capping layer in the Baie des Ha! Ha! (SAG-09) (Quebec, Canada).

SAG-09				
	Φ^a	D_s^b m ² /yr	$\partial c/\partial z^c$ mol/m ³ m	J mol/m ² yr
Water/sediment interface	0.75	2.32×10^{-2}	-7.6×10^{-6}	$J_1 = 13 \times 10^{-8}$
Capping layer	0.75	2.32×10^{-2}	-1.1×10^{-6}	$J_2 = 2 \times 10^{-8}$

^a The sediment porosity [38]

^b The bulk sediment molecular diffusion coefficient was given by $D_s = D_o/\theta^2$

^c Concentration gradient $\partial c/\partial z$

Table 3. Tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) concentrations in pore water (ng/L) and in sediment (ng/kg) and in Situ Partitioning coefficients (K_{dobs}) in surface sediment^a of the deep basin of Saguenay Fjord (SAG-16) and the Baie des Ha! Ha! (SAG-09) (Quebec, Canada).

	SAG-16			SAG-09		
	Pore water ^b	Sediment ^b	K_{dobs}	Pore water ^b	Sediment ^b	K_{dobs}
	Ng/L	ng/kg	L/kg	ng/L	Ng/kg	L/kg
TBT	7	68×10^3	1.0×10^4	6	72×10^3	1.2×10^4
DBT	7	6×10^3	0.8×10^3	38	18×10^3	0.4×10^3

^a Average from 13 horizontal layers of 0.5, 1, 2 cm thickness.

^b Mean of butyltin concentrations of the 0-17 cm layer of each core sediment.

Degradation rate of TBT

Numerous observations of TBT degradation in the marine environment suggested that degradation proceeded via a first-order kinetic model [21] and several studies applied this simple approach to sedimentary profiles to obtain half-life degradation of TBT. In our study, core SAG-16 has been chosen to assess the half-life of TBT in Saguenay Fjord sediments because SAG-16 did not receive new sediment from the 1996's flood and is not subject to submarine perturbations. Two half-lives have been estimated, the first one from the oxic layer (0-5 cm) where it was assumed that various mechanisms are responsible for the elimination of TBT (bioturbation, biodegradation...) suggesting a degradation/elimination rate faster than in the deep layer. The second half-life was estimated for the anoxic sediment layer where the main loss mechanism for TBT should be in situ biological and chemical degradation. Moreover, the following assumptions were made. Firstly, the age of each sediment sub-layer was determined by assuming a constant sedimentation rate which has already estimated to be $0.18 \text{ g/cm}^2/\text{year}$ (0.35 cm/year) at SAG-16 location by Leclerc et al (1986) [16]. Secondly, it was also assumed that TBT concentration found in the uppermost layer represented the constant input of TBT incorporated into the sediments at the time of deposition. It follows that the half-life value from the surface oxic layer is estimated of 8 ± 5 years with a correlation coefficient of 0.50 ($p < 0.1$) and the half-life in the deep anoxic layer is 87 ± 17 years with a correlation coefficient of 0.6 ($p < 0.001$) (Fig. 5)

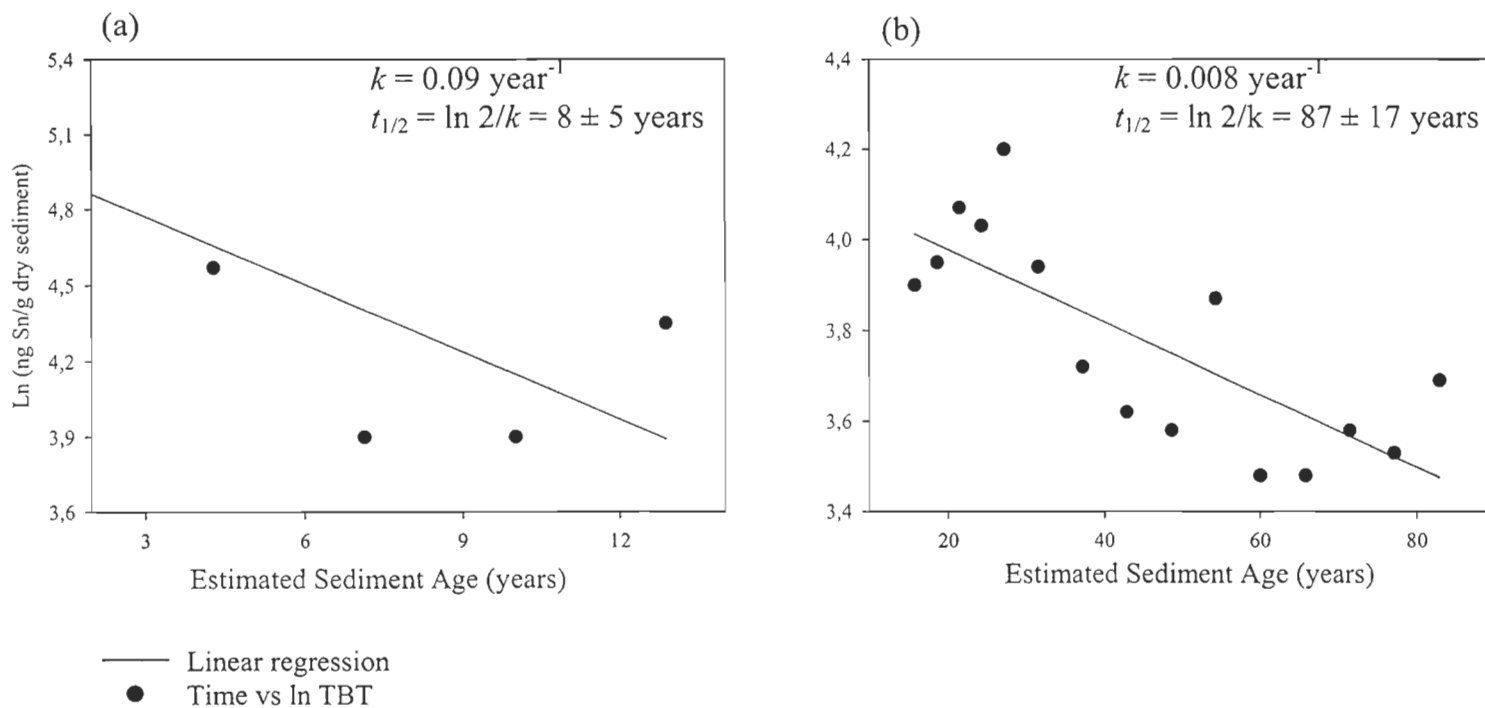


Fig. 5: Plot of $\ln(\text{ng Sn/g d.w.})$ vs estimated sediment age for sediment core SAG-16. The linear regression through the data with detectable TBT concentrations provides the slope k for the calculation of $t_{1/2}$. (a) Linear regression for the surface sediment (0-5 cm) (b) Linear regression for sediment anoxic.

DISCUSSION

This work is first to provide a detailed study of the fate of butyltins in a semi-enclosed marine area with sediment permanently submitted to sub-polar conditions. All our results demonstrate clearly the high persistence of TBT in these sediments, the high recent inputs and the low diffusive flux of TBT. The presence of TBT and its breakdown products through the post-flood layer observed in the Baie des Ha! Ha! indicates that commercial shipping activities are responsible for the recent TBT inputs in the bay and elsewhere in the Fjord. The second important point is that these recent inputs will persist in sediments for decades and even century. The shape of the TBT profiles, the high values and the uniformity of TBT/DBT ratios combined with the high k_{dobs} and the low diffusive fluxes of TBT calculated here are all factors indicating a very slow remediation process (degradation and burying) and even a stability of these compounds in the sedimentary column. The kinetic of TBT degradation calculated from SAG-16 adds a supplementary proof of the long term threat induced by butyltins in Saguenay Fjord.

TBT persistence in Saguenay Fjord

Butyltin contamination

Contamination levels recorded in Saguenay were similar of those reported for coastal areas exposed to shipping activities in the Northeast Canada and in other countries [2,7,22].

A decreasing surface concentration of TBT and metabolites is observed from the inner Baie des Ha! Ha! (SAG-09) toward the downstream part of the Fjord, (SAG-16 and SAG-30). The Baie des Ha! Ha! has a deep water harbour with a large industrial complex (Fig. 1). The decreasing gradient of contamination observed from the upstream basin (SAG-16) to the seaward basin (SAG-30) supports the hypothesis that the main source of TBT is from the bay. The presence of butyltins in the sediment collected in the North Arm (SAG-05) was unexpected since the site is supporting only limited boating activities and is localised upstream to Baie des Ha! Ha!. Inputs of butyltins at that location can only be attributed to industrial and urban waste discharges from the Saguenay-Lac St Jean region [23]. It is well established that industrial uses of several organotin compounds and the effluents from municipal sewages are potential sources of organotins [1]. During the same sampling cruises, butyltin analysis in the water column was carried out and showed significant levels of dissolved and particulate DBT (Vigilino unpublished results). Direct DBT inputs from industries could explain the low TBT/DBT ratio observed in SAG-05 compared to other stations (Table 1). Such low ratios have already been observed in studies related to effluents [24].

Degradation of TBT

The half-life values estimated from a simple first order kinetic model at SAG-16 provided an expected estimation of 8 ± 5 years in the first few cm of surface sediment but, an astonishing high value of 87 ± 17 years for deeper anoxic layer. These calculated half-lives are only a rough estimation because diffusion and, above all, bioturbation processes

are not taken into account in this model. Diffusive flux values being very small, the diffusion mechanism seems to have little to do with the distribution of TBT in the sediment of the Fjord. On the contrary, the bioturbation has recently been demonstrated as a major factor in modifying of Saguenay Fjord sediments [25] and thus, it certainly modified the TBT distribution in sediment as seen from the SAG-09 profile at least in the first 10-12 cm. Bioturbation most probably induces an overestimation of the TBT half-life as freshly deposited TBT can be transported downward by worms. On the other hand, worms and other burrowing species can also import old deep sediment onto the surface and dilute freshly deposited particles [25,26]. In spite of these reservations, the half-life calculated here in oxic surface appears to be in the same range than those estimated in earlier studies with values in the order of a few months to several years whereas the half-life from the anoxic sediment seems to be in order of many decades which is the highest value reported up to now [5; 27].

The high stability of TBT in the deepest layers can be explained by the peculiar oceanographic regime of the Saguenay Fjord as the main factors limiting TBT degradation in sediment are combined [4]. Firstly, the Saguenay Fjord is strongly influenced by the inflow of cold marine waters (water temperature $\approx 2^{\circ}\text{C}$) from the intermediate layer of the St Lawrence Estuary and sediment temperature will remains constant throughout the year at a value close to 2°C [9]. Secondly, debutylation of TBT to DBT and MBT occurs mainly by aerobic biological processes [28]. The absence of oxygen will result to a much slower degradation in deeper sediment. In Saguenay Fjord, sediments are characterized by a thin brown oxic layer at the sediment-water interface (0-5 cm) below which the rapid onset of

sulphate reduction is observed [29]. Consequently, TBT seems to be rapidly buried in an anoxic environment which limits and even inhibits its degradation.

Porewater-sediment partition coefficient (K_{dobs})

K_{dobs} values of Saguenay were within the range of K_{dobs} values documented in the literature and summarized in Table 4. The adsorption mechanism of TBT on solid phase is controlled by physicochemical properties of the sorbents as well as the aquatic chemistry of TBT. The nature of the sediment, the organic carbon content and the presence of other hydrophobic compounds were cited as important factors to generate associations [7,30,31]. In the present study, neither the content of organic carbon, nor the grain size distribution seem to have a significant effect on K_{dobs} . No correlation was found between butyltin concentrations and the highest values of organic carbon observed in the deep basin (SAG-16, SAG-30), and only a weak correlation was determined in SAG-09. This result could be attributed to the nature of organic carbon (OC) which varies according to sources [23]. In the main axis of Saguenay Fjord, the detrital carbon coming from upstream rivers is the main contributor to particulate organic carbon (POC). As the source of POC is clearly different from the source of TBT, a correlation is not expected. The situation is slightly different in the Baie of the Ha! Ha! where a part of POC is also from terrestrial sources but an other part is from primary and secondary production which means that in situ generated POC has a better chance to have been in contact with TBT released by ship hulls.

Table 4. Comparison of tributyltin (TBT) partition coefficient K_{dobs} (L/kg) calculated under field and experimental conditions.

	Location	K_{dobs}	References
Fields results	Saguenay Fjord, Canada	1.0×10^4 to 1.2×10^4 [2°C]	This study
	Masan Bay, Korea	0.6×10^3 to 5×10^3	[39]
	Tianjin harbor, China	4.7×10^3 to 1.8×10^4 [pH = 7.85 - 8.12]	[40]
	Port of Osaka, Japon	3.8×10^4	[41]
	Tianjin harbor, China (microcosms)	8.9×10^3 [25°C; pH = 7.90] 7.5×10^3 [35°C; pH = 7.90]	[40]
Experimental Results	Poole harbor, Tamar estuary, U.K.	5.1×10^3 to 2.0×10^4	[30]
	Sorbents of mineral surfaces	1.0×10^4 [20°C; pH = 4.0]	[42]
	Sorbents composed of varied mineral and organic materials	3.4×10^3 to 1.9×10^6	[31] (reference therein)
	Cameros Basin, Spain	2.9×10^1 to 7.0×10^1 [21°C; pH = 8.0]	[33]

DBT partitioning coefficient values found in our study were consistent with those reported by Stang and Seligman [32], but they are higher than those found by Hoch et al. (2003) [33]. As K_{dobs} decreases when the solubility of the partitioning molecule increases a lower K_{dobs} is expected for DBT compared to TBT. Measured DBT K_{dobs} in Saguenay Fjord sediments were between 11 to 25 times lower than TBT K_{dobs} for the same samples. Comparable solubilities of TBT and DBT in sediment porewaters are not available in the literature. Although less hydrophobic than TBT, the adsorption mechanism of DBT is dictated by numerous physicochemical parameters similar to TBT including the mineralogical and chemical composition of the sorbent material and the content of organic matter. Salinity of the aquatic system is also among essential factors.

Relatively high TBT/DBT ratios found in the deepest layers of cores SAG-13 and SAG-30 were not expected as older sediment should contain older and more degraded butyltins. Again, it might be an indication of an active transportation of freshly deposited TBT to deeper anoxic layers by worms where the biodegradation of TBT is most probably negligible.

TBT diffusion from sediment

An estimated annual input value between 40 and 45 kg of TBT and the observed quantities of butyltins stored in sediment in the last 5 years show that TBT released by the commercial shipping activities was almost entirely found into the sediment. Although it could appear as a coincidence, these two values are the same order of magnitude. Due to its very small flux at the water/sediment interface, J_I , the molecular diffusion of TBT from

sediments is a minor process. However, life activities such as the irrigation of worm tubes could increase the diffusion of dissolved TBT through the oxic layer to the water column. The value of 1.54×10^{-3} ng/cm²yr for TBT is much lower than fluxes of inorganic mercury (20 ng/cm² yr) and even methylmercury (0.07 ng/cm² yr), previously estimated for the same location in the Saguenay Fjord [34]. When J_1 value is integrated over the total surface of the bay it comes out that only about 0.4 g of dissolved TBT can escape surface sediment each year. This quantity accounts for only 0.001% of the TBT stored in sediments.

Furthermore, the very low TBT diffusive flux (J_2) calculated between the pre- and post-flood layers is indicative that TBT introduced in the bay before the flood is locked in the deepest layers without any quantitative diffusion toward the upper layers. Consequently, TBT sequestered in the pre-flood anoxic sediment should represent a very low risk for organisms, but will persist there for centuries according to the long half-life found for the upper layers.

Environmental threat for Saguenay Fjord organisms

The long term presence of TBT contaminated sediments is harmful to benthic organisms [35]. Matthiessen and Thain (1989) [36] observed that a concentration of 41 ng Sn/g d.w. in sediment was sufficient to reduce populations of the polychaete *Scoloplos ormeria* and the amphipod *Urothoe poseidonis*. TBT concentrations exceeded that level by 5 times in two of the four cores analysed in the Fjord. It has also been shown [35] that TBT

associated with high organic matter content sediments could be less bioavailable. Saguenay Fjord sediments contain a low level of organic carbon which suggests that TBT would be more available to filter feeders and sediment dwelling organisms. Moreover, a first report on soft-shell clams collected in an intertidal harbor zone located at the mouth of the Saguenay Fjord revealed that the clams were subject to masculinizing effects which seems to be consistent with biological effects that organotins are known to exert toward some other marine invertebrates [37].

The presence of TBT and its breakdown products in cold and anoxic sediment of Saguenay seems to be almost permanent and represents a direct and long lasting threat for the benthic ecosystem and water column species feeding on benthos. The example provided by the Saguenay Fjord is not unique and similar cases could exist in many Northern sites where commercial navigation is present and oceanographic conditions favour the retention of settling sediment in deep waters. TBT will represent a toxicological risk to high latitude coastal ecosystems a long time after the total ban of antifouling tin paints announced for 2008.

Acknowledgement – The authors wish to thank Ghislain Canuel and Karine Belzile for their excellent technical assistance and suggestions. This research was supported by the Canadian Research Chair in molecular ecotoxicology and the NSERC-Discovery grant (EP).

REFERENCES

1. Chau YK, Maguire RJ, Brown M, Yang F, Batchelor SP. 1997. Occurrence of organotin compounds in the Canadian aquatic environment five years after the regulation of antifouling uses of Tributyltin. *Water Qual Res J Canada* 32: 453-521.
2. Hoch M. 2001. Organotin compounds in the environment-an overview. *Applied Geochemistry* 16: 719-743.
3. Takahashi S, Tanabe S, Tsunemi K. 1997. Deep sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Environ Sci Technol* 31: 3103-3109.
4. De Mora SJ, Pelletier E. 1997. Environmental tributyltin research: Past, present, future. *Environ Technol* 18: 1169-1177.
5. Hwang HM, Oh JR, Kahng SH, Lee KW. 1999. Tributyltin compounds in mussels, oyster and sediments of Chinae Bay, Korea. *Mar Environ Res* 47: 61-70.
6. Harris JRW, Cleary JJ, Valkir AO. 1996. Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In Champ MA, Seligman PF, eds, *Organotin*. Chapman & Hall, London, UK, pp 55-94.
7. Strand J, Jacobsen JA, Pedersen B, Granmo A. 2003. Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. *Environ Pollut* 124: 7-15.
8. Strand J, Asmund G. 2003. Tributyltin accumulation and effects in marine molluscs from West Greenland. *Environ Pollut* 123: 31-37.

9. Schafer CT, Smith JN, Côté R. 1990. The Saguenay Fjord: A major tributary to the St. Lawrence Estuary. In El-Sabh MI & Silverberg N, eds, *Oceanography of a large-Scale Estuarine System. Coastal and Estuarine Studies*. Springer-Verlag, New York, NY, USA, pp 378-420.
10. St Louis R, Gobeil C, Pelletier E. 1997. Tributyltin and its degradation products in the St Lawrence Estuary, Canada. *Environ Technol* 18: 1209-1218.
11. Pelletier E, Desrosiers G, Locat J, Mucci A, Tremblay H. 2003. The origin and behavior of a flood capping layer deposited on contaminated sediments of the Saguenay Fjord (Quebec). In Locat J, Galvez-Cloutier R, Chaney RC, Demars KR, eds, *Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and Management Strategy Performance*, ASTM special technical publication 1442, ASTM International, West Conshohocken, PA, pp 3-18
12. Reeburgh WS. 1967. An improved interstitial water sampler. *Limnol Oceanogr* 12: 163-165.
13. Barthe M. 2002. *Étude de la séquestration chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par extraction sélective de sédiments lacustres et marins*. Master thesis. University of Quebec, Rimouski, Qc, Canada.
14. Michel P, Averty B. 1991. Tributyltin analysis in seawater by GCFPD after direct aqueous phase ethylation using sodium tetraethylborate. *Appl Organomet Chem* 5: 393-397.
15. Michel P, Averty B. 1999. Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the Northwestern Mediterranean. *Environ Sci Technol* 33: 2524-2528.

16. Leclerc A, Gagnon MJ, Côté R, Rami A. 1986. Compaction and movement of intertidal water in bottom sediments of the Saguenay Fjord, Quebec, Canada. *Sedimentary Geology* 46: 213-230.
17. Tremblay H, Desrosiers G, Locat J, Mucci A, Pelletier E. 2003. Characterization of a catastrophic flood sediment layer: Geological, Biological, and Geochemical Signatures. In Locat J, Galvez-Cloutier R, Chancy RC, Demares KR, eds, *Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and Management Strategy Performance*, ASTM special technical publication 1442, ASTM International, West Conshohocken, PA, pp 87-101
18. Davies IM, Bailey SK, Harding MJC. 1998. Tributyltin inputs to the North Sea from shipping activities, and potential risk of biological effects. *ICES J Mar Sci* 55: 34-43.
19. Traas T, Stab JA, Roel P, Kramer G, Cofino WP, Aldenberg T. 1996. Modeling and risk assessment of tributyltin accumulation in the food web of a shallow freshwater lake. *Environ Sci Technol*: 30, 1227-1237.
20. Boudreau BP. 1996. The diffusive tortuosity and porosity of fine-grained sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 3139-3142.
21. de Mora SJ, King NG, Miller MC. 1989. Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environ Technol Lett* 10: 901-908.
22. St Jean S, 1999. Butyltin Concentrations in sediments and blue mussels (*Mytilus edulis*) of the southern Gulf of St Lawrence, Canada. *Environ Technol* 20: 181-189.
23. St Onge G, Hillaire-Marcel C. 2001. Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec. *Mar Geol* 176: 1-22.

24. Fent K, Müller MD. 1991. Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in treatment plant. *Environ Sci Technol* 25: 489-493.
25. Michaud E, Desrosiers G, Long B, de Montety L, Cremer JF, Pelletier E, Locat J, Gilbert F, Stora G. 2003. Use of axial tomography to follow temporal changes of benthic communities in an unstable sedimentary environment (Baie des Ha! Ha!, Saguenay Fjord). *J Exp Mar Biol Ecol* 4060: 1-18.
26. De Montety L, Long B, Desrosiers G, Cr  mer JF, Locat J, Stora G. 2003. Utilisation de la scannographie pour l  tude des s  diments: influence des param  tres physiques, chimiques et biologiques sur la mesure des intensit  s tomographiques. *Can J Earth Sci* 40: 937-948.
27. Batley G. 1996. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In de Mora SJ, ed, *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*. Cambridge Environmental Chemistry Series, Cambridge University Press, Cambridge, MA, USA, pp 139-166.
28. Dowson PH, Bubb JM, Lester JN. 1993. Temporal distribution of organotins in the aquatic environment: Five years after the 1987 U.K. retail ban on TBT-based antifouling paints. *Mar Pollut Bull* 26: 487-494.
29. Edenborn HM, Silverberg N, Mucci A, Sundby B. 1987. Sulfate reduction in deep coastal marine sediments. *Mar Chem* 21: 329-345.

30. Langston WJ, Pope ND. 1995. Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Mar Poll Bull* 31: 32-43.
31. Ohtsubo M. 1999. Organotin compounds and their adsorption behavior on sediments. *Clay Science* 10: 519-539.
32. Stang PM, Seligman PF. 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego Bay. *Proceedings, Organotin Symposium Oceans '86 "Science-Engineering-Adventure"*, Washington, D.C., U.S.A., September 23-25 1986, pp 1256-1261.
33. Hoch M, Alonso-Azcarate J, Lischick M. 2003. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environ Pollut* 123: 217-227.
34. Gagnon C, Pelletier E, Mucci A. 1997. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar Chem* 59: 159-176.
35. Meador JP. 1997. Comparative toxicokinetics of tributyltin in five marine species and its utility in predicting bioaccumulation and toxicity. *Aquat Toxicol* 37: 307-326.
36. Matthiessen P, Thain JE. 1986. A method for studying the impact of polluted marine sediments on intertidal colonising organisms; tests with diesel-based drilling mud and tributyltin antifouling paint. *Hydrobiologia* 189: 477-485.
37. Gagné F, Blaise C, Pellerin J, Pelletier É, Douville M, Gauthier-Clerc S, Viglino L. 2003. Sex alteration in soft-shell clams (*Mya arenaria*) in an intertidal zone of the Saint Lawrence River (Quebec, Canada). *Comp Biochem Physiol Part C: Toxicology & Pharmacology* 134:189-198.

38. Mucci A, Boudreau B, Guignard C. 2003. Diagenetic mobility of trace elements covered by a flash flood deposit : Mn, Fe and As. *Applied Geochemistry* 18: 1011-1026
39. Choi HG, Kim PJ, Lee WC. 1997. Butyltin compounds concentrations in Masan Bay. *Journal of Korean Fisheries Society* 30: 923-928.
40. Huizhong MA, Shugui D, Guolan H. 2000. Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Res* 34: 2829-2841.
41. Harino H, Fukushima M, Yamamoto Y, Kawai S, Myazaki M. 1998. Contamination of butyltin and phenyltin compounds in the marine environment of Otsuchi Bay, Japan. *Environ Pollut* 107: 209-214.
42. Weidenhaupt A, Arnold C, Müller SR, Haderlein SB, Schwartz-enbach RP. 1997. Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environ Sci Technol* 31: 2603-2609.
43. Hoch M, Alonso-Azcarate J, Lischick M. 2002. Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. *Environ Toxicol Chem* 21:1390-1397.

CHAPITRE V

DISCUSSION GÉNÉRALE

CONCLUSIONS

Bien qu'une entente internationale prévoit l'interdiction totale de l'usage des peintures anti-salissures à base de TBT en janvier 2008, les milieux déjà contaminés demeurent encore aujourd'hui une préoccupation environnementale majeure. La question est de savoir si le TBT persistant dans le sédiment peut ou non représenter une source potentielle de butylétains à long terme et un risque toxique envers de nombreux écosystèmes aquatiques. Ce souci environnemental semble plus prononcé dans les régions arctiques et sub-arctiques puisque le processus de dégradation du TBT dans les sédiments est fortement ralenti dans les milieux froids ($<10^{\circ}\text{C}$). Mieux estimer les risques encourus pour les écosystèmes nordiques exige une meilleure compréhension du devenir de ces composés ; à savoir leur distribution, leur transformation et les compartiments servant de réservoir ou de puits.

Dans les trois chapitres précédents nous avons présenté l'ensemble des données acquises sur la distribution des butylétains à la fois dans les sédiments, le biota et la colonne d'eau du fjord du Saguenay. Dans les prochaines pages nous tenterons une intégration de ces données au modèle décrit au chapitre I.

1. INTÉGRATION DES RÉSULTATS

MODELE CONCEPTUEL

D'une part, le schéma conceptuel élaboré dans le chapitre I a permis de faire le point sur les connaissances des butylétains, de mettre en évidence les compartiments et sous-

compartiments de l'écosystème côtier essentiels dans le devenir des butylétains et d'autre part, de faire un choix stratégique concernant les études de terrain à savoir l'échantillonnage des différents compartiments afin d'obtenir la maximum de connaissances additionnelles.

CONTAMINATION DU FJORD DU SAGUENAY

L'ensemble des résultats indique clairement une contamination de tout l'écosystème du fjord du Saguenay. Le niveau de contamination est comparable à celui observé dans les aires côtières mondiales et canadiennes exposées à un trafic maritime plus important que celui du fjord (à peine 400 bateaux par an). La circulation maritime constitue la principale source d'apport continu de butylétains, essentiellement en TBT. Mais les travaux dans la colonne d'eau (chapitre II) et le sédiment (chapitre IV) permettent également d'émettre l'hypothèse d'une source secondaire de butylétains présents dans les eaux usées (domestiques et industrielles) rejetées en amont du fjord et dans le St-Laurent. Quelque soit le compartiment ciblé (colonne d'eau, biote et sédiment) les niveaux sont suffisamment élevés pour induire des effets délétères sur les organismes mais aussi un déséquilibre de l'écosystème. Le premier signe d'impact du TBT sur le fjord est la présence du phénomène d'Imposex que nous avons découvert chez le gastéropode, *Buccinum undatum*, de la baie des Ha! Ha!.

COMPORTEMENT DES BUTYLETAINS

Les caractéristiques océanographiques du fjord ainsi que les propriétés chimiques de chacun des butylétains influencent le devenir de ces polluants dans les différents compartiments de l'écosystème étudié dans cette étude. Dans la colonne d'eau (chapitre II), les processus de sorption du TBT sur le matériel particulaire et de bioaccumulation dans les organismes sont favorisés. Ces deux mécanismes permettent l'élimination rapide du TBT de la colonne d'eau (phase dissoute) suivi d'un transport vertical important vers le compartiment sédimentaire. Concernant le DBT, son comportement se distingue de la molécule mère puisqu'il est le composé principal dans la phase dissoute et son cheminement est influencé par le mouvement des masses d'eau. Le MBT également présent dans la colonne d'eau semble se rapprocher du comportement du TBT. Dans le compartiment biotique, le TBT est le composé majoritaire à l'exception des gastéropodes, *B. undatum*. Les concentrations varient entre et au sein d'une même espèce mais aussi en fonction des tissus. Les résultats mettent en évidence que la bioaccumulation des butylétains dans les différents organismes dépend entre autres de trois facteurs: du niveau de contamination de l'habitat de l'organisme, de la voie d'assimilation (eau, sédiment, proie) et enfin de la capacité que possède ou non chaque organisme à dégrader le TBT et à éliminer les produits de dégradation. Enfin, l'étude des butylétains dans le sédiment du fjord nous a permis de constater comme dans les organismes, la dominance du TBT par rapport à ses produits de dégradation. À partir des profils sédimentaires, la persistance du TBT dans les sédiments des milieux froids se confirme avec une estimation d'une demi-vie

de l'ordre de 8 ans pour le TBT présent dans les sédiments de surface. Une fois que cette molécule se retrouve dans les sédiments anoxiques, elle devient très persistante avec une demi-vie estimée de 87 ans. Le flux diffusif calculé entre la couche de surface sédimentaire et la colonne d'eau ($13 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{an}$) représente 0,001% du TBT stocké dans les sédiments. À l'échelle de l'écosystème, ce flux diffusif est donc un processus négligeable dans la distribution du TBT. D'autre part, le déluge de 1996 a permis de constater que la couche argileuse déposée lors du déluge représente une barrière pour le TBT anciennement déposé. Le flux entre les couches profondes et la couche de dépôt montre que le TBT est séquestré ($2 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2/\text{an}$).

2. MODELE QUANTITATIF DU TBT ET DE SON MÉTABOLITE, LE DBT

À partir du schéma conceptuel et de la série de données obtenues, nous pouvons développer un modèle simple de bilan de masse à l'état stationnaire (modèle quantitatif) qui décrit la répartition actuelle et instantanée ainsi que les transferts du TBT dans les différents compartiments d'un écosystème, et en première approche, celui de la baie des Ha ! Ha !. Cette approche permet d'illustrer et de synthétiser tous les résultats obtenus au cours de ce projet et d'éclaircir quelques points concernant le TBT et son devenir dans un écosystème côtier nordique tel que le fjord du Saguenay. Étant donné l'acquisition de données suffisantes pour le DBT, nous avons tenté d'effectuer le même bilan de masse pour ce métabolite.

Pour bien comprendre ce qui se passe dans chaque compartiment, le travail se divise en deux étapes. La première étape consiste à établir un bilan de masse du TBT et du DBT dans la colonne d'eau et la deuxième étape, un même bilan de masse dans le compartiment sédimentaire.

Étape 1 : Comportement du TBT et du DBT dans la colonne d'eau

La figure 1 illustre la colonne d'eau avec deux compartiments (la couche de surface et la couche profonde) et les sous-compartiments considérés (le dissous, le particulaire et le seston). Ces boîtes sont reliées entre elles par des constantes d'équilibre. Le coefficient de partage eau-particule (K_p), les facteurs de bioconcentration (BCF) et de bioaccumulation (BAF) ont été développés dans le chapitre I et déterminés à partir des données issues des études de terrain. Afin de réduire le nombre de variables et de simplifier les calculs de masse entre les compartiments, il est approprié de poser les deux conditions suivantes :

- L'apport de butylétains dans le milieu aquatique est uniquement dû aux matrices de peintures des bateaux, soit une seule source de contamination.
- La présence de butylétains dans le compartiment 2 (couche profonde) est fonction de la quantité de butylétains transportés par sédimentation de la couche de surface vers la couche profonde. Ce qui veut dire que le processus de remise en suspension du sédiment est négligé dans un premier temps.

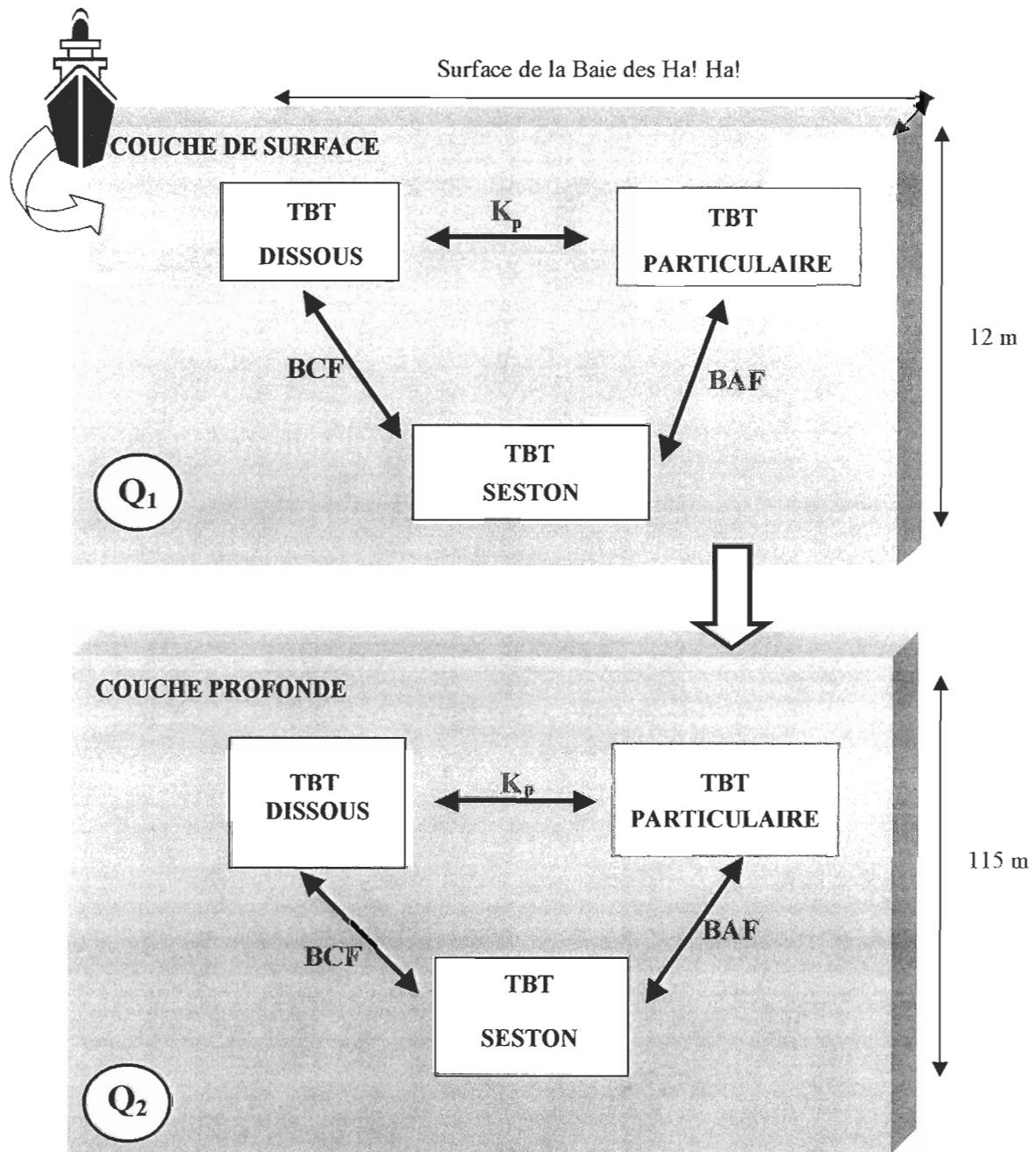


Fig. 1. Modèle quantitatif du TBT dans la colonne d'eau.

Détermination de la concentration en TBT et DBT dissous et particulaire pour la couche de surface et la couche profonde

Dans la colonne d'eau (chapitre II), les concentrations obtenues ont été mesurées à partir d'échantillons d'eau non filtrée, soit la mesure du TBT total (dissous + particulaire) et de DBT total. Afin de distinguer ces deux sous-compartiments, les concentrations en TBT (ng Sn/kg) dans les compartiments dissous et particulaire ont été estimées en utilisant le coefficient de partition eau-sédiment (calculé dans le chapitre IV) de la façon ci-dessous : Soit pour le TBT,

$$(1) \text{ TBT}_{\text{total}} = \text{ TBT}_{\text{eau(ng/kg)}} + \text{ TBT}_{\text{p(ng/kg)}} \times P_{(\text{kg/kg})}$$

$$(2) K_p = \text{ TBT}_{\text{p(ng/kg)}} / \text{ TBT}_{\text{eau(ng/kg)}}$$

$$(3) \text{ TBT}_{\text{total (ng Sn/kg)}} = \text{ TBT}_{\text{total (ng Sn /L)}} / d_{(\text{kg/L})}$$

$$\text{ TBT}_{\text{eau(ng/kg)}} = [\text{ TBT}_{\text{total}}] / [1 + (K_p \times P)]$$

$$\text{ TBT}_{\text{p(ng/kg)}} = K_p \times [\text{ TBT}_{\text{total}} / (1 + K_p \times P)]$$

$\text{ TBT}_{\text{total}}$ = concentration totale (dissoute, particulaire) de TBT dans le compartiment de la colonne d'eau ; $\text{ TBT}_{\text{eau(ng/kg)}}$ = concentration en TBT dans la phase dissoute ; $\text{ TBT}_{\text{p(ng/kg)}}$ = concentration en TBT dans la phase particulaire ; $P_{(\text{kg/kg})}$ = teneur en matière en suspension de la colonne d'eau ; K_p = coefficient de partage eau-particule ; d = densité de l'eau de mer.

Les résultats figurent dans le tableau 1 et confirment l'affinité du TBT pour le particulaire. La concentration en TBT (ng/kg) dans ce sous-compartiment est 10^4 fois plus élevée que celle dans la phase dissoute.

Le même travail réalisé pour le DBT (tableau 1) démontre une différence de concentration entre les deux sous-compartiments (particulaire et dissous) moins prononcée (10^3) que celle du TBT. Cependant, il faut noter que la concentration de DBT sur le matériel est aussi une valeur élevée et non négligeable bien que le DBT a tendance à avoir plus d'affinité avec le sous-compartiment dissous.

Détermination de la quantité de TBT et DBT (kg) dans la couche de surface et la couche profonde

À partir des concentrations obtenues dans chaque sous-compartiment de la colonne d'eau, il a été possible de calculer une quantité massique (kg) de TBT et DBT pour chaque sous-compartiment ainsi que la quantité totale de TBT et DBT présente dans la couche de surface (compartiment 1) et dans la couche profonde (compartiment 2) de la baie des Ha ! Ha !.

Tableau 1 : Détermination de la concentration en TBT (ng Sn/kg) et DBT dans la phase dissoute et particulaire de la couche de surface et profonde de la colonne d'eau.

TBT					
	TBT_{total} (ng Sn/kg)	K_p	P (Kg/kg)	TBT_{eau} (ng Sn/kg)	TBT_p (ng Sn/kg)
Couche de surface	1,20	$1,20 \times 10^4$	$5,12 \times 10^{-6}$	1,13	$1,35 \times 10^4$
Couche profonde	1,56	$1,20 \times 10^4$	$9,55 \times 10^{-6}$	1,13	$1,68 \times 10^4$
DBT					
	DBT_{total} (ng Sn/kg)	K_p	P (kg/kg)	DBT_{eau} (ng Sn/kg)	DBT_p (ng Sn/kg)
Couche de surface	32,93	$4,00 \times 10^2$	$5,12 \times 10^{-6}$	32,9	$1,31 \times 10^4$
Couche profonde	22,44	$4,00 \times 10^2$	$9,55 \times 10^{-6}$	22,4	$8,94 \times 10^3$

Pour chaque compartiment, un bilan de masse est établi de la façon suivante :

$$Q_{\text{total}} = \sum V_i C_i; V_i = \text{volume du compartiment};$$

C_i = concentration en TBT.

Soit pour le TBT :

Couche de surface

$$Q_1 = [V_{1\text{eau}} \times \text{TBT}_{1\text{eau}}] + [V_{1\text{part}} \times \text{TBT}_{1\text{part}}] + [V_{1\text{seston}} \times \text{TBT}_{1\text{seston}}]$$

Q_1 = TBT total dans la couche de surface; $\text{TBT}_{1\text{eau}}$ = concentration dans la phase dissoute;
 $\text{TBT}_{1\text{part}}$ = concentration dans la phase particulaire; $\text{TBT}_{1\text{seston}}$ = concentration accumulée
 dans le seston; $V_{1\text{eau}}$ = volume d'eau ; $V_{1\text{part}}$ = volume particulaire; $V_{1\text{seston}}$ = volume seston

Couche profonde

$$Q_2 = [V_{2\text{eau}} \times \text{TBT}_{2\text{eau}}] + [V_{2\text{part}} \times \text{TBT}_{2\text{part}}] + [V_{2\text{seston}} \times \text{TBT}_{2\text{seston}}]$$

Q_2 = TBT total dans la couche profonde; $\text{TBT}_{2\text{eau}}$ = concentration dans la phase dissoute;
 $\text{TBT}_{2\text{part}}$ = concentration dans la phase particulaire; $\text{TBT}_{2\text{seston}}$ = concentration accumulée
 dans le seston; $V_{2\text{eau}}$ = volume d'eau ; $V_{2\text{part}}$ = volume particulaire; $V_{2\text{seston}}$ = volume seston.

Dans cette première approche, les processus de transport dus au mouvement de la marée ne sont pas considérés. Or, ces courants vont faire varier les volumes des compartiments et par conséquent la quantité de butylétains puisque le contaminant peut être exporté vers une autre zone du fjord. Il n'existe pas actuellement un modèle de circulation des eaux de la baie des Ha ! Ha ! qui permettrait de tenir compte de ce facteur.

Les résultats illustrés dans le tableau 2 montre une différence élevée des quantités de TBT entre les deux compartiments. Il y a 10 fois plus de TBT dans la couche d'eau profonde. La même observation est aussi visible pour les quantités de DBT entre les deux couches mais les teneurs sont beaucoup plus importantes que celles du TBT.

Détermination des différentes constantes d'équilibre

Facteur de bioconcentration

Le facteur de bioconcentration entre les sous-compartiments du dissous et du seston est le rapport des concentrations présentes dans ces deux sous-compartiments, soit pour le TBT :

$$BCF = \text{TBT}_{\text{seston}} (\text{ng Sn kg poids humide}) / \text{TBT}_{\text{eau}} (\text{ng Sn kg})$$

Ces facteurs ont été déterminés pour les deux compartiments (1 et 2) et sont de $9,75 \times 10^3$ pour la couche de surface et de $2,21 \times 10^4$ pour la couche d'eau profonde.

En ce qui concerne les facteurs de bioconcentration pour le DBT, les valeurs sont respectivement de $1,03 \times 10^3$ et de $1,34 \times 10^3$ pour la couche de surface et profonde. Ces résultats montrent bien la plus grande affinité du TBT pour la matière sestonique à l'inverse de son métabolite.

Tableau 2 : Estimation de la quantité de TBT (kg) et DBT dans la couche de surface (*compartiment 1*) et la couche profonde (*compartiment 2*) de la colonne d'eau de la baie des Ha! Ha!.

	$Q_{\text{eau}}(\text{kg})^1$		$Q_p(\text{kg})^2$		$Q_{\text{seston}}(\text{kg})^3$		$Q_{\text{total}}(\text{kg})$	
	$V_{\text{eau}} \times \text{XBT}_{\text{eau}}^4$		$V_{\text{part}} \times \text{XBT}_{\text{part}}$		$V_{\text{seston}} \times \text{XBT}_{\text{seston}}$		$Q_{\text{eau}} + Q_p + Q_{\text{seston}}$	
	TBT	DBT	TBT	DBT	TBT	DBT	TBT	DBT
Compartiment 1	3,5	102	0,2	0,2	$5,13 \times 10^{-3}$	0,016	3,7	102,2
Compartiment 2	40,9	654	4,56	0,2	0,24	0,2	45,7	654,4

¹ Q_{eau} = quantité de TBT ou DBT dans la phase dissoute de la baie;

² Q_p = quantité de TBT ou DBT dans la phase particulaire de la baie;

³ Q_{seston} = quantité de TBT ou DBT dans le seston de la baie;

⁴ XBT = concentration en TBT ou DBT.

Facteur de bioaccumulation

Le facteur de bioaccumulation entre les sous-compartiments particulaire et le seston se calcule à partir des concentrations mesurées dans ces deux compartiments, soit pour le TBT :

$$\text{BAF} = \text{TBT}_{\text{seston}} (\text{ng Sn kg poids humide}) / \text{TBT}_p (\text{ng Sn kg})$$

Pour la couche de surface, le facteur est de l'ordre de 0,8 et pour la couche profonde de l'ordre de 1,84.

Les facteurs de bioaccumulation du DBT sont du même ordre de grandeur que ceux du TBT, soit de 2,59 et 3,36 respectivement.

Étape 2: Comportement du TBT et du DBT dans le sédiment

Dans le cadre de ce travail, il était prévu d'établir également un bilan de masse dans le compartiment sédimentaire. La figure 2 illustre le milieu sédimentaire sous forme de deux compartiments, le sédiment actif et inactif séparés par la couche de déluge 1996 et l'on pose les trois conditions suivantes :

- L'apport en butylétains provient uniquement de la sédimentation;
- Le sédiment actif est la couche sédimentaire qui participe aux échanges eau-sédiment;
- La couche inactive représente un puits pour le contaminant.

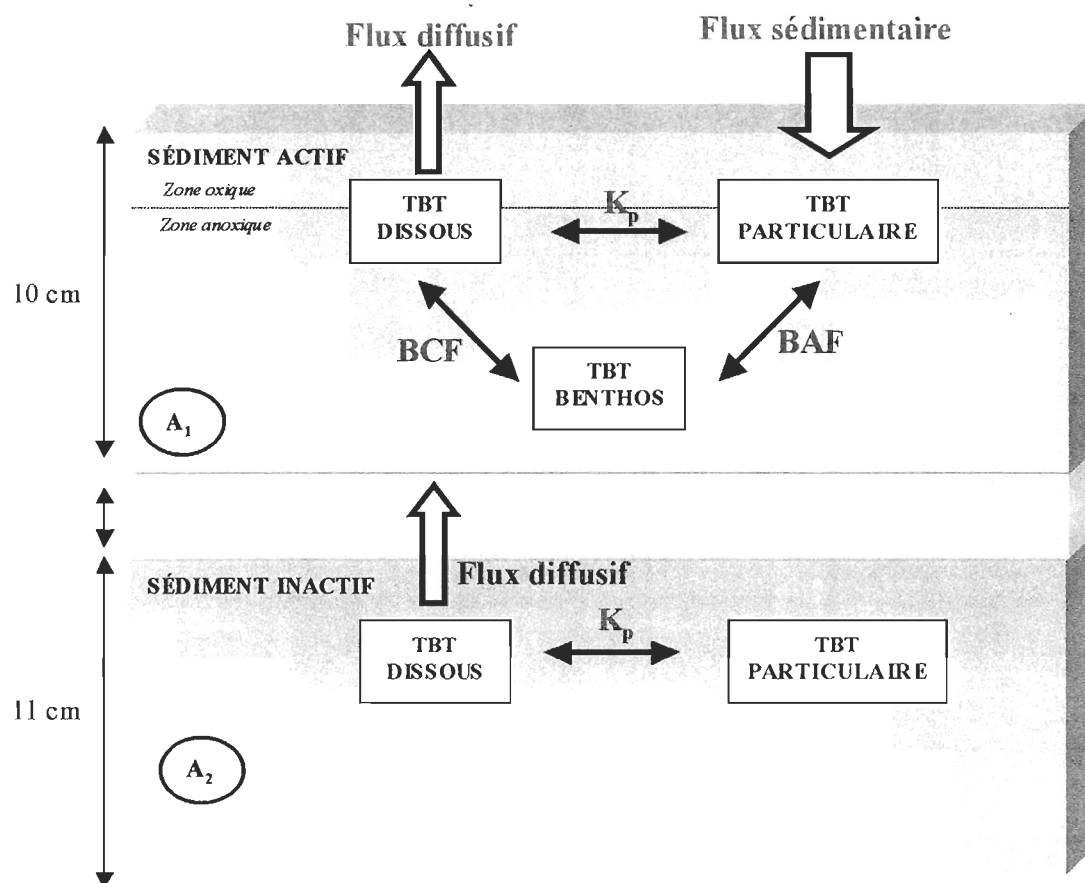


Figure 2. Modèle quantitative du TBT dans le sédiment.

Comme pour la colonne d'eau, on réalise un bilan de masse pour chaque compartiment, soit pour le TBT :

Sédiment actif

$$Q_{A1} = [V_{\text{eau } A1} \times \text{TBT}_{\text{eau}A1}] + [V_{A1\text{part}} \times \text{TBT}_{A1\text{part}}] + [V_{\text{bent}} \times \text{TBT}_{\text{bent}}]$$

Q_{A1} = TBT total dans le sédiment actif; $\text{TBT}_{\text{eau}A1}$ = TBT dissous; $\text{TBT}_{A1\text{part}}$ = TBT particulaire; TBT_{bent} = TBT accumulé dans le macrobenthos; $V_{\text{eau}A1}$ = volume de l'eau interstitielle; $V_{A1\text{part}}$ = volume particulaire; V_{bent} = volume benthique de la faune présente, telle que les vers.

Sédiment inactif

$$Q_{A2} = [V_{A2} \times \text{TBT}_{A2}] + [V_{A2\text{part}} \times \text{TBT}_{A2\text{part}}]$$

Q_{A2} = TBT total dans le sédiment inactif; $\text{TBT}_{\text{eau}A2}$ = TBT dissous; $\text{TBT}_{A2\text{part}}$ = TBT particulaire; $V_{\text{eau}A2}$ = volume de l'eau interstitielle, $V_{A2\text{part}}$ = volume particulaire.

En considérant uniquement le sédiment actif c'est-à-dire les 10 premiers cm, il a été possible de calculer la quantité de TBT total présente dans la baie des Ha ! Ha !. De valeur de 197 kg (chapitre IV), cette quantité représente la quantité de TBT dans le dissous et le particulaire. À partir de la concentration en TBT dans l'eau porale et le volume d'eau interstitielle dans les 10 premiers cm de la baie, une quantité infime de 24,5 g de TBT a été estimée pour la phase dissoute ($Q_{\text{eau}A1}$). Il y a donc environ 196,9 kg (i.e. 99,99%) de TBT uniquement sur le particulaire ($Q_{\text{part}A1}$). En raison de l'absence de données sur la biomasse

des organismes benthiques, la quantité notée Q_{bent} n'a pu être calculée. Cependant, compte tenu des faibles valeurs de facteur de bioaccumulation *via* le sédiment (BSAF) (de 0.32 à 11) obtenues dans le chapitre III, ce compartiment benthique ne semble pas représenter un réservoir pour le TBT mais par contre permet le transfert vers les niveaux trophiques supérieurs.

Les mêmes calculs ont été réalisés pour le DBT et la quantité total de DBT retrouvée dans les 10 premiers cm est de 30 kg dont 155,4 g dans l'eau porale.

Dans le sédiment inactif, soit les sédiments sous la couche de déluge 1996, la quantité de TBT est de 45 kg dont 17 g dans l'eau porale. Pour le DBT, la quantité total est de 9 kg dont 106 g dans la phase dissoute.

Afin de mieux visualiser les quantités de TBT et de DBT dans les différents sous compartiments et compartiments de l'écosystème, tous les résultats obtenus précédemment ont été rassemblés sur la figure 3. Bien que le TBT ait tendance à se sorber préférentiellement sur le particulaire, on constate que les masses d'eau apparaissent comme un médium majeur de transfert du TBT au sein de l'écosystème compte tenu de la faible teneur en particules de la colonne d'eau. En effet, le compartiment dissous est le compartiment qui renferme la plus grande quantité de TBT soit 94,5% dans la couche de surface et 89% pour celle du fond tandis que le compartiment particulaire inerte représente 5,4% et 10,6%, respectivement.

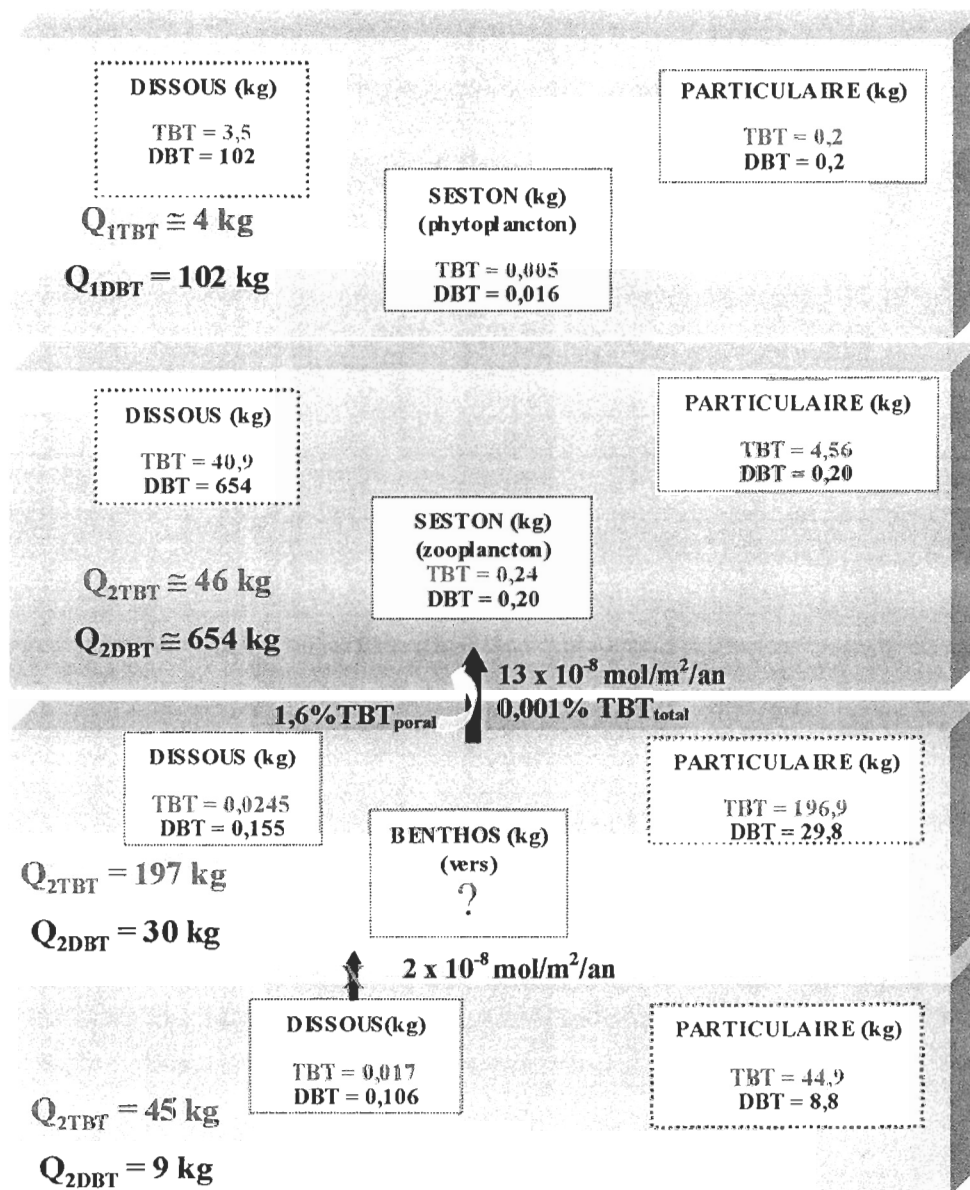


Figure 3. Bilan de masse du TBT (kg) et du DBT (kg) dans la baie des Ha ! Ha ! tel qu'estimé à partir des données de mai 2001.

Le seston contient 0,1% de TBT dans le compartiment 1 et 0,5% dans le compartiment 2. En raison de la faible proportion de la quantité totale que représente le TBT accumulé par le seston (majoritairement phytoplancton dans la couche de surface), la dégradation de ce TBT contribuerait peu à la dépuración du système.

La quantité de TBT dans la couche profonde est dix fois plus élevée que celle calculée dans la couche de surface. Le renouvellement des masses d'eau de la baie est encore un paramètre non quantifié, il est donc impossible de savoir si le TBT et le DBT présents dans cette masse d'eau est le résultat de l'accumulation d'une ou plusieurs années. Cependant, la quantité retrouvée dans la couche profonde nous laisse supposer que cette masse d'eau profonde représente un réservoir à TBT disponible pour le transfert vers le réseau trophique mais aussi vers les couches sédimentaires puisque les quantités retrouvées dans les sédiments de surface illustrent bien un processus sédimentaire important dans le cycle du TBT. Dans l'hypothèse où ces sédiments pourraient constituer une source de TBT, un flux de diffusion du TBT à travers l'interface sédiment-eau a été calculé dans le chapitre IV afin d'évaluer la contribution du sédiment sur la contamination globale en TBT de la baie. Comparativement à la quantité de TBT présent dans le sédiment, cette valeur représente 0,001% du TBT total stocké dans le sédiment et 1,6% du TBT de l'eau poreuse. C'est une valeur négligeable à l'échelle de l'écosystème, ce qui nous confirme que les sédiments de ce fjord demeurent aujourd'hui, un puits pour le TBT, et ce malgré leur forte contamination. Toutefois, la resuspension du matériel contaminé pourrait représenter une forme importante de remobilisation du contaminant. Bien que le TBT ait plus d'affinité avec la phase particulaire, la biodiffusion pourrait augmenter le transport du TBT dissous

au-travers de l'interface sédiment-eau. L'activité d'irrigation des terriers des organismes fouisseurs augmente aussi l'échange de fluides entre le sédiment et les eaux sus-jacentes. L'impact de l'activité benthique reste encore à quantifier afin d'être plus exact dans l'évaluation du transfert du TBT. Mais compte tenu de la très faible proportion de TBT dissous, il est probable que le benthos joue un rôle mesurable dans ce processus.

Bien que cet écosystème semble peu favorable à la dégradation du TBT, les quantités de DBT calculées sont très élevées, particulièrement dans la couche profonde (654 kg) dont plus de 99% est sous forme dissoute. Une telle quantité calculé à partir de multiple mesures de terrain, remet en question notre hypothèse précédente selon laquelle la peinture des bateaux serait la seule et unique source de butylétains. Cette quantité de DBT ne proviendrait pas uniquement de la dégradation du TBT mais aussi d'autres sources secondaires comme les rejets des eaux usées de la baie ou même des sources industrielles inconnues dans le cadre de ce travail. Cette hypothèse de sources notables a déjà été mentionnée dans le chapitre II en raison des concentrations importantes en DBT mesurées dans la colonne d'eau à l'embouchure du fjord. Plusieurs études ont démontré la présence de dérivés organoétains (DBT, MBT) dans les eaux municipales, les boues d'épuration en raison de leur utilisation importante en tant que stabilisateurs pour PVC (Forsyth and Jay, 1997, Hoch, 2001 ; Sadiki and Williams, 1999). Dans le cas de la baie, les eaux usées du secteur ville «La baie» sont traitées via une usine de traitement tertiaire. L'effluent se jette dans la rivière à Mars qui elle se déverse dans la baie des Ha !Ha !. Aucune étude ne démontre l'élimination du DBT dissous à partir de ce type de traitement. D'autre part, lors de fortes pluies, le réseau est surchargé et les surverses vont directement à la rivière avec un

minimum sinon aucun traitement. Dans le chapitre I et II nous avons démontré l'affinité du DBT pour la phase dissoute, il semblerait que ce dernier soit « emprisonné » dans la couche profonde de la baie. Cette couche semble représentée un réservoir très important pour le DBT qui ne semble pas être disponible pour le compartiment sédimentaire. Avec les données actuelles, il est impossible de connaître le devenir du DBT accumulé dans cette couche profonde. D'après les faibles quantités de DBT dans le sédiment, ce dernier ne représente pas un milieu récepteur pour le DBT.

3. VISION ENVIRONNEMENTALE

Si nous comparons les données issues de notre étude à celles réalisées dans le Saint-Laurent (Michaud, 2004), cela nous amène à penser qu'il existe deux types d'écosystèmes réagissant de façon différente vis-à-vis de la contamination par le TBT. Cette réaction va dépendre de la capacité d'épuration de l'écosystème.

Dans le cas de l'estuaire du Saint-Laurent, les niveaux détectés dans les organismes et les sédiments montrent un écosystème dynamique capable de « s'auto-épurer » de la contamination du TBT. Les concentrations diminuent de la surface vers les masses d'eau profonde du Saint-Laurent. Le TBT libéré est rapidement pris en charge par les organismes de la colonne d'eau qui le recyclent et le dégradent avant que celui-ci n'atteigne le compartiment sédimentaire. De ce fait, les sédiments du Saint-Laurent ne sont pas considérés comme un réservoir de butylétains. Dans ce cas-ci, le bannissement total des

peinture à base de TBT permettra une diminution considérable de la contamination par le TBT dans les années à venir.

Compte-tenu de la morphologie et des conditions océanographiques du fjord du Saguenay, le TBT représente un danger à court et long terme pour l'écosystème. Actuellement, la circulation maritime apporte de nouvelle quantité de TBT à l'écosystème. Compte tenu de la faible productivité biologique du système Saguenay et donc d'une faible biomasse, les organismes tel que le phytoplancton ou les bactéries susceptibles de dégrader le TBT ne sont pas en quantité suffisante pour « auto-épurer » le système. En 2008, le TBT sera en principe éliminer des coques des bateaux mais le TBT séquestré dans le sédiment pourra devenir une source de TBT *via* la resuspension et l'écosystème benthique et donc prolonger la contamination encore plusieurs années.

Le cas du fjord du Saguenay n'est pas unique et les conditions environnementales favorables à la préservation du TBT existent dans d'autres systèmes aquatiques où la circulation maritime est bien plus importante que celle du fjord. (Berge et al. 1999, Benoit et al., 2003). Ainsi il y a lieu de craindre que le rétablissement des écosystèmes dégradés se fasse attendre. D'autre part, ce problème oblige une surveillance rigoureuse des activités de dragages dans les aires à forte activités maritime. Le stock de composés butylétains accumulés au fil des années se voit remobilisé d'un seul coup et il peut en résulter des risques importants pour le milieu récepteur.

Le DBT stocké dans la couche profonde des eaux de la baie suscite aussi une préoccupation environnementale insoupçonnée au départ. Les récentes études sur la toxicité

du DBT mentionnées au chapitre II nous laisse penser que le DBT pourrait induire des effets toxiques sur le biote du fjord du Saguenay et notamment de nature immunotoxique (St-Jean et al, 2002a et b). Actuellement, il est impossible de savoir si le DBT dans la couche profonde est une source à long terme, cela reste discutable. Étant donné qu'une quantité de DBT ne semble pas provenir directement de la dégradation du TBT, les différentes sources potentielles de DBT doivent être rapidement identifiées afin de mieux connaître l'impact du DBT sur l'écosystème du Saguenay.

4. ATTEINTES DES OBJECTIFS ET PERSPECTIVES

La réalisation de ces travaux nous aura permis d'atteindre l'ensemble des objectifs fixés. Nous avons produit les toutes premières données sur la distribution du TBT et ses produits de dégradation dans différents compartiments du fjord du Saguenay, un écosystème semi-fermé d'une région sub-arctique canadienne. À travers ces différentes données, nous avons pu démontrer le cheminement et les facteurs influençant le devenir du TBT et ses métabolites soit : d'identifier et de quantifier le rôle des compartiments dans le devenir du TBT, de démontrer que certains mécanismes tel que l'adsorption et la bioaccumulation sont des processus contrôlant le cheminement du TBT dans les compartiments mais aussi que la dégradation du TBT était ralentie voire nulle dans les sédiments anoxiques. Enfin, d'après les teneurs retrouvées nous pouvons affirmer

l'existence de risques encourus par le réseau trophique, pas seulement pour la population benthique mais aussi la population pélagique.

Étant donné les quantités élevées de DBT, un des premiers points à éclaircir rapidement est l'identification des sources potentielles de DBT.

Dans une perspective de recherche à long terme, des études additionnelles pourront être poursuivies du point de vue biogéochimique concernant le comportement du TBT, et notamment sa séquestration en fonction de la composition sédimentaire. Dans la colonne d'eau, il serait intéressant de tenter d'identifier et de quantifier le TBT présent dans la phase dissoute qui peut-être associé au carbone organique dissous tel que les substances humiques. La dynamique des masses d'eau (cycle des marées, pycnocline, couvert de glace) et leur influence sur la distribution du TBT et du DBT sont des points à approfondir.

Des données additionnelles sur le contenu en TBT de la matière particulaire en suspension dans la colonne d'eau sont requises pour quantifier le processus de sorption (K_p) le long de la colonne d'eau. Les données particulières permettraient aussi de mieux évaluer la provenance des particules de sédiments contaminés ou encore l'importance de ce processus sur la contamination globale de ce système côtier. La resuspension et le transport de sédiments contaminés mériteraient aussi plus d'attention puisque la déposition de TBT particulaire contribue à la contamination des sédiments de surface.

Autre perspective de recherche, plus orientée vers le côté biologique, pourrait sûrement être l'évaluation de la biodisponibilité du TBT associé au sédiment du fjord en particulier pour les organismes fouisseurs pour tenter d'observer la quantité de TBT remis en circulation par le macrobenthos. Puisque les organismes benthiques peuvent être un maillon essentiel dans la contamination du biote par le TBT, le mode de contamination des organismes fouisseurs se doit être mieux mis en lumière. Ainsi, de meilleures connaissances du mode de transfert sédiment-organismes benthiques permettraient d'évaluer le transport du TBT sédimentaire *via* sa bioaccumulation dans la chaîne trophique.

Dans un esprit de recherche plus large, il serait intéressant de déterminer le rôle que peuvent jouer les organismes benthiques des différents maillons de la chaîne alimentaire sur le transfert trophique du TBT ayant été puisé dans le sédiment. Pour ce faire, une évaluation de la biomasse de chacun des maillons dont les teneurs en butylétains ont déjà été mesurées est requise. Ces travaux viendraient clarifier le rôle véritable du sédiment dans la contamination du biote du fjord du Saguenay. Ces nouvelles connaissances permettront de mieux évaluer l'importance du sédiment en tant que source de TBT particulièrement une fois le bannissement mis en place. Les sédiments jouent un autre rôle important dans la redistribution du TBT lorsqu'ils sont remis en suspension à partir du fond. Sur le fond du Saguenay, les invertébrés épibenthiques et endobenthiques de même que les poissons benthivores sont les organismes le plus susceptibles à remettre en suspension ou à amorcer le transport du TBT déjà déposé au fond à des niveaux supérieurs de la chaîne alimentaire.

L'apport majeur des organismes benthiques provient principalement des processus de bioturbation et de bioaccumulation.

Sur le plan écotoxicologique, bien que certains résultats aient montré la présence d'Imposex, nos travaux ne permettent pas clairement de montrer les effets délétères du TBT et même peut être de son métabolite le DBT. Le TBT et le DBT sont présents dans tous les organismes de l'écosystème. Nous ignorons les effets du TBT sur les organismes nordiques du fjord. La contamination par le TBT peut aussi entraîner un déséquilibre écologique avec une baisse de la productivité globale de l'écosystème et une diminution de la diversité faunique par la disparition des espèces les plus sensibles. Par ailleurs, le TBT et ses produits de dégradation ne sont pas les seuls contaminants. L'état des connaissances sur les interactions entre contaminants, sur les effets synergiques de plusieurs d'entre eux, est encore à l'état embryonnaire.

D'un point de vue environnemental, les données acquises dans cette recherche peuvent être utilisées dans un modèle numérique environnementale adapté au système du fjord du Saguenay. Dans cet objectif, il serait judicieux d'acquérir plus d'information sur les paramètres environnementaux et océanographiques du fjord du Saguenay. En effet, des paramètres essentiels à la quantification des compartiments ou processus restent encore inconnus ou mal quantifier. Plus de connaissances sur les biomasses aussi bien planctoniques que benthiques, sur la circulation des masses d'eau et leur renouvellement sont requises. Il existe plusieurs modèles, mais l'utilisation d'un modèle axé sur les fjords

ou sur les systèmes semi-fermés serait souhaitable . Une fois appliqué au TBT, ce modèle pourrait être utile à d'autres contaminants du fjord fournissant des éléments prédictifs pour des grandes familles de contaminant présents dans le fjord. Ce modèle combiné aux études toxicologiques pourrait nous conduire à une meilleure connaissance de l'impact et des risques associés aux contaminants sur l'écosystème.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(Pour l'introduction, chapitre I et chapitre V)

- Adelman, D., Hinga, K.R. et Pilson, M.E.Q., 1990. Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 24 : 1027-1032.
- Al-Ghais, S.M., Ahmad, S. et Ali, B., 2000. Differential inhibition of xenobiotic-metabolizing carboxylesterases by organotins in marine fish. *Ecotoxicol. environ. Safety*, 46: 258-264.
- Alzieu, C., 2000. Impact of tributyltin on marine invertebrates. *Ecotoxicology* 9: 71-76.
- Alzieu, C., Sanjuan, J., Deltreil, J.P. et Borel, M., 1986. Tin contamination in Arcachon bay: effects on oyster shell anomalies. *Mar. Poll. Bull.*, 17: 494-498.
- Amouroux, D., Tessier, E et Donard, O.F.X., 2000. Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environ Science Technology*, 34 : 988-995.
- Ariese, F., van Huttum, B., Hopman, G., Boon, J. et ten Hallers-Tjabbes, C., 1998. Butyltin and phenyltin compounds in liver and blubber samples of sperm whales (*Physeter macrocephalus*) stranded in the Netherlands and Denmark. Report W98-04 (March 1998), *Institute for Environmental Studies*, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 14 p.
- Arnold, C.G., Weidenhaupt, A., David, M.M., Muller, S.R. et Harderlein, S.B., 1997. Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl and triphenyltin : effect of pH and ion composition. *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 2596-2602.
- Arnold, C.G., Ciani, A., Müller, S.R., Amirbahman, A. et Schwarzenbach, R.P., 1998. Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 32 : 2976-2983.

- Axiak, V., Vella, J., Agius, D., Bonnia, P., Cassar, G., Cassone, R., Chircop, P., Micallef, D., Mintoff, B. et Sammut, M., 2000. Evaluation of environmental levels and biological impact of TBT in Malta. *Sci. Total. Environ.*, 258 : 89-97.
- Bao, M.L., Dai, S.G. et Pantani, F., 1997. Effect of dissolved humic material on the toxicity of tributyltin chloride and triphenyltin chloride to *Daphnia magna*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59 : 671-676.
- Batley, G., 1996. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. Dans : S.J. de Mora (éditeur). Tributyltin :Case study of an Environment Contaminant, *Cambridge University Press*, Cambridge : 139-166.
- Békri, K. et Pelletier, É., 2004. Trophic transfer and vivo immunotoxicological effects of tributyltin (TBT) in polar seastar *Leptasterias polaris*. *Aqua. Toxicol.*, 66: 39-53.
- Benoit, C., Capdeville, P., Carruesco, C., Donard, OFX, 2003. Chronology and evolution of the anthropic contamination by organo-stannic and metallic compounds in a lagunal environment: Arcachon basin for example. 9th French Congress on Sedimentology - Abstracts. 9eme Congres Francais de Sedimentologie - Resumes. no. 38, pp. 41-42. 2003.
- Berg, M., Arnold, C.G., Muller, S., Muhlemann, J. et Scharzenbach, R.P., 2001. Sorption and desorption of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3151-3157.
- Berge, J.A., Walday, M., Green, N.W., Brevik, E.M., Folsvik N., Tveiten, L., 1999. Organotin in the Oslofjord – still an environmental problem? Poster presented at the 2nd Nordic Marine Sciences Meeting, Hirtshals, March, 1999.

- Blair, W.R., Olson, G.J., Trout, T.K., Jewett, K.L. et Laughlin, R.B. et Guard, H.E., 1988. Accumulation and fate of tributyltin species in microbial biofilms. *NISTIR Report* 88/3852 : 1668-1672.
- Borghi, V. et Porte, C., 2002. Organotin pollution in deep-sea fish from the Northwestern mediterranean. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4224-4228.
- Bryan, G.W. et Gibbs, P.E., 1991. Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: a review. Dans: M.C. Newman et A.W. McIntosh (éditeurs). *Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications*. Lewis Publishers, Boca Raton, Boston: 323-361.
- Bryan, G.W. et Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation, and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries : a review. *Environ. Pollut.*, 76 : 89-131.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E. et Burt, G.R., 1988. A comparison of the effectiveness of tri-n-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dogwhelk, *Nucella lapillus*. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, 68 : 733-744.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G. et Burt, G.R., 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, 66: 611-640.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G. et Burt, G.R., 1989. Uptake and transformation of ^{14}C -labelled Tributyltin Chloride by the dog-whelk, *Nucella lapillus*: importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.*, 28 (1-4): 241-245.

- Bueno, M., Astruc, A., Astruc, M. et Behra, P., 1998. Dynamic sorptive behavior of tributyltin on quartz sand at low concentration levels : effect of pH, flow rate and monovalent cations. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3919-3925.
- Bueno, M., Astruc, A., Lambert, J., Astruc, M. et Behra, P., 2001. Effect of solid surface composition on the migration of tributyltin in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1411-1419.
- Buhler, D.R. et Williams, D.E., 1989. Enzymes involved in metabolism of PAH by fishes and other aquatic animals : oxidative enzymes (or phase I enzymes). Dans: U. Varanasi (éditeur). *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment*. CRC Press, Boca Raton, FL: 151-184.
- Champ, M.A., 2000. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *Sci. Total. Environ.*, 258 : 21-71.
- Champ, M.A. et Pugh, L., 1987. Tributyltin Antifouling Paint : Introduction and Overview. Dans : *Proceeding of International Organotin Symposium, Oceans '87*, Halifax : 1296-1308.
- Champ, M.A. et Wade, T.L., 1996. Regulatory policies and strategies for organotin compounds. Dans: M.A. Champ et P.F. Seligman (éditeurs). *Organotin: environmental fate and effects*. Chapman et Hall, New York: 55-94.
- Chau, Y.K., Yang, F. et Brown, M., 1997. Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue. *Anal. Chim. Acta*, 338 : 51-55.
- Chaumery, C.J. et Michel, P., 2001. Seasonal variations in degradation of tributyltin in the Brest naval harbour waters in relation to water temperature and insolation. *Environ. Technol.*, 22: 175-181.

- Chien, L.C., Hung, T.C., Choang, K.Y., Yeh, C.Y., Meng, P.J., Shieh, M.J. et Han, B.C., 2002. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *Sci. Total Environ.*, 285: 177-185.
- Cleary, J.J., 1991. Organotin in the marine surface microlayer and sub-surface waters of south-west England : relation to toxicity Thresholds and the UK environmental quality standard. *Mar. Environ. Res.*, 32 : 213-222.
- Coelho, M.R., Bebianno, M.J. et Langston, W.J., 2002a. Routes of TBT uptake in the clam *Ruditapes decussatus*. I. Water and sediments as vectors of TBT uptake. *Mar. Environ. Res.*, 54: 179-192.
- Coelho, M.R., Bebianno, M.J. et Langston, W.J., 2002b. Routes of TBT uptake in the clam *Ruditapes decussatus*. II. Food as vectors of TBT uptake. *Mar. Environ. Res.*, 54: 193-207.
- Coghlan, A., 1990. Lethal paint makes from the open sea. *New Scientist.*, 128 : 16.
- Crist, R.H., Oberthoiser, K., McGarrity, J., Crist, D.R., Johnson, J.K. et Bristan, J.M., 1992. Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminium. *Environ.Sci.Technol.*, 26 : 496-502.
- Dahllöf, I., Blanck, H., Hall, P.O.J. et Molander, S., 1999. Long term effects of tri-n-butyl-tin on the function of marine sediment system. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 188 : 1-11.
- Dahllöf, I., Agrenius, S., Blanck, H., Hall, P., Magnusson, K. et Molander, S., 2001. The effect of TBT on the structure of a marine sediment community – a boxcom study. *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (8): 689-695.

- Daumas, R.A., Laborde, P., Saliot, A. et Marty, J.C., 1976. Influence of sampling method on the chemical composition of water surface film. *Limnol. Oceanogr.*, 21 : 319-326.
- Davies, I.M., McKie, J.C. et Paul, J.D., 1986. Accumulation of tin and tributyltin from paint by cultivated scallops *Pecten maximus* and pacific oysters *Crassosteras gigas*. *ICES, C.M. 1986/III*.
- Davies, I.M., Bailey, S.K. et Harding, M.J.C., 1998. Tributyltin inputs to the North sea from shipping activities and potentiel risk of biological effects. *ICES Journal of Marine Sciences*, 55 :33-34.
- Day, K.E., 1991. Effects of dissolved organic carbon on accumulation and acute toxicity of ferverlate, deltarrethrin and cyhalothrin to *Daphnia magna*. *Environ.Toxicol.Chem.*, 10 : 91-101.
- de Brito, A.P.X., Ueno, D., Takahashi, S. et Tanabe, S., 2002. Organochlorine and butyltin residues in walleyes pollock (*Theragra chalcogramma*) from Bering Sea, Gulf of Alaska and Japan Sea. *Chemosphere*, 46: 401-411.
- de Mora, S.J., 1996. The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. Dans: S.J. de Mora (éditeur). Tributyltin: case study of an environmental contaminant. *Cambridge University Press*, Cambridge: 1-20.
- de Mora, S.J. et Pelletier, É., 1997. Environmental tributyltin research : Past, present, future. *Environ. Technol.*, 18 : 1169-1177.
- de Mora, S.J., King, N.G. et Miller, M.C., 1989. Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the rate of TBT degradation. *Environ. Technol. Letters*, 10: 901-908.

- den Besten, P.J., King, N.G. et Miller, M.C., 1989. Cytochrome P450 monooxygenase system in echinoderms. *Comp. Biochem. Physiol.*, Part C 121: 139-146.
- di Toro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swarts, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.a. et Paquin, P.R., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10 : 1541-1583.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M. et Lester, J.N., 1993 a. Temporal distribution of organotins in the aquatic environment :five years after the 1987 UK retail ban on TBT based antifouling paints. *Mar. Pollut. Bull.*, 26 : 487-494.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M. et Lester, J.N., 1993b. A study of the partitioning and sorptive behaviour of butyltins in the aquatic environment. *App. Organo. Chem.*, 7: 623-633.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M. et Lester, J.N., 1996. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 42 (5) : 551-562.
- Dubey, S. K. et Roy, U., 2003. Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *App. Organomet. Chem.*, 17: 3-8.
- Eng, G., Bathersfield, O. et May, L., 1986. Mössbauer studies of the speciation of tributyltin compounds in seawater and sediment samples. *Water, Air, Soil, Pollut.*, 27 : 191.
- Evans, D.A. et Huggett, R.J., 1991. Statistical modeling of intensive TBT monitoring data in two tidal creeks of the Chesapeake Bay. *Mar. Environ. Res.*, 32 : 169-186.

- Evans S.M., Kerrigan E., Palmer N., 2000. Causes of imposex in the Dogwhelk *Nucella lapillus* (L.) and its use as a biological indicator of tributyltin contamination. *Mar. Poll. Bull.*, 40: 212-219
- Fent, K., 1996. Ecotoxicology of Organotin Compounds. *Crit. Reviews in Toxicol.* 26 (1): 1-117.
- Fent, K., 2003. Ecotoxicology problems associated with contaminated sites. *Toxicology Letters*, 140-141: 353-365.
- Fent, M. et Müller, M.D., 1991. *Environ. Sci. Technol.*, 25 : 489-493.
- Fent, K. et Hunn, J., 1995a. Organotins in freshwater harbors and rivers :temporal distribution, annual trends and fate. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14 : 1123-1132.
- Fent, K. et Looser, P.W., 1995b. Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: influence of pH and humic acids. *Water Res.*, 29 (7): 1631-1637.
- Forbes, T.L., Forbes, V.E., Giessing, A., Hansen, R. et Kure, L.V., 1998. Relative role of pore water versus ingested sediment in bioavailability of organic contaminants in marine sediments. *Environmental Toxicology Chemistry*, 17: 2453-2462.
- Forsyth, D.S., Jay, B., 1997. Organotin leachates in drinking water from chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) pipe. *Appl. Organomet.Chem.* 11, 551-558.
- Francois, R., Short, F.T. et Weber, J.H., 1989. Accumulation and persistence of tributyltin in eelgrass (*Zostera marina* L.). *Environ. Sci. Technol.*, 23 : 191-196.
- Garabetian, F., Romano, J.-C., Paul, R. et Sigoillot, J.-C, 1993. Organic matter composition and pollutant enrichment of sea surface microlayer inside and outside slick. *Mar. environ. Res.*, 35 : 323-339.
- Gobas, F.A.P.C., Pasternak, J.P., Lien, K. et Duncan, R.K., 1998. Development and field validation of a multimedia exposure assessment model for waste load

- allocation in aquatic ecosystems : application to 2,3,7,8,-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8,- Tetrachlorodibenzofuran in the Fraser River Watershed. *Environ. Sci. Technol.*, 32 : 2442-2449.
- Gray, J.S., 2002. Biomagnification in marine system: the perspective of an ecologist. *Mar Pollut Bull.*, 45: 46-52.
- Gremm, T.J. et Frimmel, F.H., 1992. Determination of organotin compounds in aqueous samples by means of HBGC-AED. *Wat. Res.*, 26 (9) : 1163-1169.
- Grinwis, G.C.M., Vethaak, A.P., Wester, P.W. et Vos, J.G., 2000. Toxicology of environmental chemicals in the flounder (*Platichthys flesus*) with emphasis on the immune system: Field, semi-field (mesocosm) and laboratory studies. *Toxicol. Let.*, 112 (1-3): 289-301.
- Guard, M.E., Coleman, W.M., III et Cobet, A.B., 1981. Preprint Extended Abstrat, *Div. Environ. Chem., Am., Chem. Soc.*, 22 : 180.
- Gucinski, H., 1986. The effect of sea surface microlayer enrichment on TBT transport. Dans : *Proceeding of International Organotin Symposium, Oceans '86*. Washington D.C. : 1266-1274.
- Gui-bin, J., Qun-fang, Z., Ji-yan, L. et Di-jing, W., 2001. Occurence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. *Environ. Pollut.*, 115: 81-87.
- Guruge, K.S., Iwata, H., Tanaka, H. et Tanabe, S., 1997. Butyltin Accumulation in the liver and kidney of Seabirds. *Mar. Environ. Res.*, 44 (2): 191-199.
- Hardy J.T., 1982. The sea surface microlayer :biology, chemistry and anthropogenic enrichment. *Prog. Oceanog.*, 11 : 307-328.

- Hardy, J.T., Crecelius, E.A., Antrim, L.D., Steven, L.K., Broadhurst, V.L., Boehm, P.D., Steinhauer, W.G. et Coogan, T.H., 1990. Aquatic surface microlayer contamination in Chesapeake Bay. *Mar. Chem.*, 28 : 333-351.
- Harris, J.R.W, Hamlin, C.C. et Stebbing, A.R.D, 1991. A simulation study of the effectiveness of legislation and improved dockyard practice in reducing TBT concentrations in the Tamar estuary *Mar. Environ. Res.*, 32 : 279-292.
- Harris J.R.W., Cleary J.J. et Valkir A.O., 1996. Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In «*Organotin*», Champ M.A. and Seligman P.F., eds., pp. 55-94.
- Hartl M.G.J., Hutchinson S., Hawkins L.E. et Grand D.J., 2001. The effects of sediment-associated triorganotin compounds on the gills of the European flounder, *Platichthys flesus* (L.). *J. Exp. Mar. Biol. Ecology.*, 261, 75-91.
- Harvey, G.W. et Burzell, L.A., 1972. A simple microlayer method for small samplers. *Limnol. Oceanogr.*, 17 : 156-157.
- Hermosin, M.C., Martin, P. et Cornejo, J., 1993. Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals. *Environ. sci. technol.*, 27 : 2606-2611.
- Hoch, M., 2001. Organotin compounds in the environment – overview. *Applied Geochem.*, 16:719-743.
- Hoch, M., 2004. Assessment of salinity variations in TBT adsorption onto kaolinite and montmorillonites at different pH levels. *Water, Air, and soil Pollut.*, 152: 349-362.
- Hoch, M. et Schwesig, D., 2004. Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Applied Chem.*, 19: 323-334.

- Hoch, M., Alonso-Azcarate, J. et Lischick, M., 2002. Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21: 1390-1397.
- Hoch, M., Alonso-Azcarate, J. et Lischick, M., 2003. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environ. Pollut.*, 123: 217-227.
- Huggett, R.J., Unger, M.A., Seligman, P.F. et Valkirs, A.O., 1992. The marine biocide tributyltin. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 233-237.
- Inaba, K., Shiraishi, H. et Soma, Y., 1995. Effects of salinity, Ph and temperature on aqueous solubility of four organotin. *Wat. Res.*, 29 (5) : 1415-1417.
- Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T. et Tatsukawa, R., 1995. High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (12): 2959-2962.
- Jacobsen, J.A. et Asmund, G., 2000. TBT in marine sediments and blue mussels (*Mytilus edulis*) from central-west Greenland. *Sci. Total Environ.*, 245: 131-136.
- Johnson, W.E., Hall, L.W., Bushong, S.J. et Hall, W.S., 1987. Organotin concentrations in centrifugated versus uncentrifugated water column samples and in sediment pore waters of northern Chesapeake bay tributary. Dans : *Proceeding of interational Organotin Symposium*, Oceans'87, Halifax, : 1364-1369.
- Kannan, K., Grove, R.A., Senthilkumar, K., Henny, C.J. et Giesy, J.P., 1999. Butyltin compounds in river otters (*Lutra canadensis*) from the Northwestern United States. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 36: 462-468.
- Kannan, K., Senthilkumar, K., Loganathan, B.G., Takahashi, S., Odell, D.K. et Tanabe, S., 1997. Elevated accumulation of tributyltin and its breakdown products in

- bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) found stranded along the US Atlantic and Gulf coasts. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1): 296-301.
- Karickhoff, S.W., 1980. In contaminants and sediments : analysis, chemistry, biology ; Baker, R.A., Ed. ; Ann Arbor Science : Ann Arbor. MI, Vol.2, pp 193-205.
- Kukkonen, J. et Oikan, A., 1987. Effects of aquatic humus on accumulation and acute toxicity of some organic micropollutants. *Sci. Total. Environ.*, 62 : 399-402.
- Kusk, K.O. et Peterson, S., 1997. Acute and chronic toxicity of tributyltin and linear alkybenzene sulfonate to the marine copepod *Acartia tonsa*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16 : 1629-1633.
- Langston, W.J., 1996. Recent developments in TBT écotoxicologie. *Toxicol. Environ. News*, 3: 179-187.
- Langston, W.J. et Burt, G.R., 1991. Bioavailability and effects of sediment-bound TBT in deposit-feeding clams, *Scrobicularia plana*. *Mar. Environ. Res.*, 32 : 61-77.
- Langston, W.J. et Pope, N.D., 1995. Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 31 : 32-43.
- Laszlo, P., 1987. *Science*, 235 : 1473-1477.
- Laughlin, R.B. et Jr, 1996. Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. Dans: M.A. Champ et P.F. Seligman (éditeurs). Organotin: environmental fate and effects. *Chapman et Hall*, New York: 331-355.
- Laughlin, R.B., Jr, French, W. et Guard, H.E., 1986. Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environ. Sci. Technol.*, 20 (9): 884-890.

- Laughlin, R.B., Johannesen, R.B., French, W., Guard, H. et Brinckman, F.E., 1987. Structure-activity relationships for organotin compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4 : 343-351.
- Lee, R.F., 1991. Metabolism of tributyltin by marine animals and possible linkages to effects. *Mar. Environ. Res.*, 32, 29-35.
- Lee, R.F., Valkirs, A.O. et Seligman, P.F., 1989. Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1515-1518.
- Leversee, G.J., Landrum, P.F., Giesy, J.P. et Fannin, T., 1983. Humic acids reduce bioaccumulation of some polycyclic aromatic hydrocarbons. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 4 : 63-69.
- Levine, S.N., Rudnick, D.T., Kelly, J.R., Morton, R.D., Buttel, L.A. et Car, K.A., 1990. Pollutant dynamics as influenced by seagrass beds :experiments with tributyltin in *Thalassia* microcosms. *Mar. Environ. Res.*, 30 : 297-322.
- Looser, P.W., Fent, K., Berg, M., Goudsmit, G-H. et Schwarzenbach, R.P., 2000. Uptake and elimination of triorganotin compounds by larval Midge *Chironomus riparius* in the absence and presence of Aldrich humic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 5165-5171.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J. et Westall, J.C., 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (12) : 3341-3347.
- Mackay, D. et Frase, A. 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals : mechanisms and models. *Environ. Pollut.*, 110: 375-391.

- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S. et Cowan, C. E., 1996. Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 1627-1637.
- Maguire, R.J., 1984. Transformation of tributyltin species in Toronto harbor sediments. *Paper ENVR-31*. Presented at 188th Annual Meeting of the American Chemical Society, August 26-31, 1984, Philadelphia, Pennsylvania.
- Maguire, R.J., 1987. Environmental aspects of tributyltin. *App. Organo. Chem* , 1: 475-498.
- Maguire, R.J., 1992. Environmental assessment of tributyltin in Canada. *Wat. Sci. Technol.*, 25: 125-132.
- Maguire, R.J., 2000. Occurrence and seasonal variation of tributyltin in marinas on Lake Ontario, Canada. *Wat. Qual. Res. J. Canada*, 35 (4) :681-691.
- Maguire, R.J., Carey, J.H. et Hale, E.J., 1983. Degradation of tri-n-butyltin species in water. *J.Agr. Food Chem.*, 31: 1060-1065.
- Maguire, R.J. et Tkacz, R.J., 1985. Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. *J. Agr. Food Chem.*, 33: 947-953.
- Maguire, R.J. et Tkacz, R.J., 1987. Concentration of tributyltin in the surface microlayer of natural waters. *Wat. Poll. Res. J. Canada*, 22: 227-233.
- Maguire, R.J., Tkacz, R.J., Chau, Y.K., Bengert, G.A. et Wong, P.T.S., 1986. Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere*, 15: 253-274.
- Martin, R.C., Dixon, D.G., Maguire, K.J., Hodson, P.V. et Tracy, R.J., 1989. Acute toxicity uptake, depuration and tissue distribution of tri-n-butyltin in rainbow trout. *Aquat. Toxicol.*, 15 : 37-52.

- Marty, J.C., Zutic, V., Precali, R., Salliot, A., Cosovic, B., Smodlakaa, N. et Cauvet, G., 1988. Organic matter characterization in the northern Adriatic sea with special reference to the sea surface microlayer. *Mar. Chem.*, 25 : 243-263.
- May, L., Berhane, L., Berhane, M., Council, C., Keane, M., Reed, B.B. et Eng, G., 1990. Preprint Extended Abstract, Div. Environ.Chem. Soc. *Water, Air, Sol, Pollut.*, 30 : 53.
- May, L., Berhane, L., Berhane, M., Council, C., Keane, M., Reed, B.B. et Eng, G., 1994. The speciation of some tributyltin compounds using Mössbauer spectroscopy in different estuarine sediments. *Water, Air, Soil, Pollut.*, 75 : 293.
- Meador, J.P., 1997. Comparative toxicokinetics of tributyltin in five marine species and its utility in predicting bioaccumulation and toxicity. *Aquat. Toxicol.*, 37 : 307-326.
- Meador, J.P., 2000. Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 166 : 1-48.
- Meador, J.P., Krone, C.A., Dye, D.W. et Varanasi, U., 1997. Toxicity of sediment-associated tributyltin to infaunal invertebrates. *Mar. Environ. Res.*, 43 : 219-241.
- Mester, Z et Strugeon, R.E., 2002. Detection of volatile organometal chloride species in model atmosphere above seawater and sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 36 : 1198-1201.
- Michaud, M.-H., 2004. Dynamique des butylétains dans l'écosystèmes de l'estuaire du Saint-Laurent. Mémoire de maîtrise. Université du Québec à Rimouski, Québec, Canada, p.85.
- Michel, P. et Averty, B., 1999. Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the Northwestern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (15) : 2524-2528.

- Michel, P., Averty, B., Andral, B., Chiffolleau, J.-F. et Galgani, F., 2001. Tributyltin along the Coasts of Corsica (Western Mediterranean): A Persistent Problem. *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (11), 1128-1132.
- Morcillo, Y., Borghi, V. et Porte, C., 1997. Survey of organotin compounds in the western Mediterranean using mollusc and fish as sentinel organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 32 : 198-203.
- Nakata, H., Sakakibara, A., Kanoh, M., Kudo, S., Watanabe, H., Nagai, N., Miyazaki, N., Asano, Y. ET Tanabe, S., 2002. Evaluation of mitogen-induced responses in marine mammal and human lymphocytes by in-vitro exposure of butyltins and non-ortho coplanar PCBs. *Environ. Pollut.*, 120: 245-253.
- Ohtsubo, M., 1999. Organotin compounds and their adsorption behavior on sediments. *Clay Science*, 10: 519-539.
- O'Loughlin, E.J., Tarina, S.J. et Chin, Y.P., 2000. Association of organotin compounds with aquatic and terrestrial humic substances. *Env. Toxicol. Chem.*, 19 (8) : 2015-2021.
- Olsen, G.J. et Brinckman, F.E., 1986. Biodegradation of tributyltin by Chesapeake Bay microorganisms. Dans *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans '86*, Washington : 1196-1129.
- O'Halloran, K., Ahokas, J.T. et Wright, P.F.A., 1998. Response of fish immune cells to in vitro organotin exposures. *Aquatic Toxicol.*, 40: 141-156.
- Omae, I., 2003. Organotin antifouling paints and their alternatives. *Appl. Organometal. Chem.*, 17: 81.

- Pannier, F., Astruc, A. et Astruc, M., 2000. Speciation of butyltin compounds in marine sediments and sea-shells by HG/GC/QFAAS. *Int. J. Environment and Pollution*, 13 (1-3) : 313-324.
- Pereira, W.E., Wade, T.L., Hostettler, F.D. et Parchaso, F., 1999. Accumulation of butyltins in sediment and lipid tissues of the asian clam, *Potamocorbula amurensis*, near mare island naval shipyard, San Freancisco bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 38: 1005-1010.
- Pignatello, J.J., 1989. In reactions and movement of organic chemicals in soils ; Sawhney, B.L., Brown, K., Eds. : *Soil Science Society of America*. Madison, WI, pp. 45-80.
- Poerschmann, J., Kopinke, F.D. et Pawliszyn, J., 1997. Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 3629-3636.
- Quevauviller, P. et Donard, O.F.X., 1990. Variability of butyltin determination in water and sediment samples from european coastal environments. *Appl. Organomet. Chem.* 4 : 353-367.
- Quevauviller, P., Donard, O.F.X et Etcheber, H., 1994. Butyltin distribution in a sediment core form Arcachon Harbour (France). *Environ. Pollut.*, 84 : 89-92.
- Randall, L. et Weber, J.H., 1986. Adsorptive behaviour of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Sci. Total Environ.*, 57: 191-203.
- Ranke, J., 2002. Persistence of Antifouling agents in the marine biophere. *Environment Sci. Technol.*, 36: 1539-1545.

- Reader, S. et Pelletier, E., 1992. Biosorption and degradation of butyltin compounds by the marine diatom *Skeletonema costatum* and the associated bacterial community at low temperature. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 48: 599-607.
- Romano, J.C. et Labord, P., 1991. Hétérogénéité spatiale à petite échelle des structures d'accumulation du matériel particulaire à l'interface air-mer. *Oceanol. Acta.*, 100 : 63-71.
- Sadiki, A., Williams, D.T., 1999. A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere*, vol.38(7). 1541-1548.
- Sarradin, P.M., Astruc, A., Sabrier, R. et Astruc, M., 1994. Survey of butyltin compounds in Arcachon Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 28 : 621-628.
- Sarradin, P.M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C. et Astruc, M., 1995. Long term behavior and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. *Sci. Total Environ.* 170: 59-70.
- Schwarzenbach, R.P., Gsahwend, P.M. et Imboden, D., 1993. *Environ. Organic Chemistry*, John Wileys & Sons, New-York.
- Seligman, P.F., Grovhoug, J.G. et Richter, K.I., 1986a. Measurements of butyltins in San Diego Bay : a monitoring strategy. Dans : *Proceeding of International Organotin Symposium, Ocean'86*, Washington, D.C, Vol.4 : 1146-1151.
- Seligman, P.F., Valkirs, A.O. et Lee, R.F., 1986b. Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20 : 1229-1235.
- Seligman, P.F., Valkirs, A.O., Stang, P.M. et Lee, R.F., 1988. Evidence for rapid degradation of tributyltin in marina. *Mar. Poll. Bull.*, 19: 531-534.

- Seligman, P.F., Grovhoug, J.G., Valkirs, A.O., Stang, P.M., Fransham, R., Stallard, M.O., Davidson, B. et Lee, R.F., 1989. Distribution and fate of tributyltin in the United States marine environment. *Appl. Organomet. Chem.*, 3 : 31-47.
- Seligman, P.F., Maguire, R.J., Lee, R.F., Hinga, K.R., Valkirs, A.O. et Stang, P.M., 1996. Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. In: Organotin. Environmental Fate and Effects, Champ M.A. and Seligman, P.F., eds, Chapman & Hall, London, pp.429-457.
- Shafer, C.T., Smith, J.N. et Côté, R., 1990. The Saguenay fjord : a major tributary to the St. Lawrence Estuary. Dans oceanography of a large scale estuarine system- The St. Lawrence. Éditeurs : M.I. El-Sabbh et N. Sliverberg. Springer-Verlag, New-York, pp.378-420.
- Shimasaki Y., Kitano T., Oshima Y., Inoue S., Imada N. et Honjo T., 2003. Tributyltin causes masculinization in fish. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 141-144.
- Short, J.W. et Thower, 1986. Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea (filet) treated with TBT. Dans : *Proceeding of International Organotin Symposium, Oceans '86*, Washington, D.C., Vol.4 : 1177-1181.
- Smedes, F., de Jong, A.S. et Davies, I.M., 2000. Determination of (mono-, di- and) tributyltin in sediments. Analytical methods. *J. Environ. Monit.*, 2 : 541-549.
- Smith, 1975. Organotin compounds and applications. *Chem. Bull.*, 11(6) :208-212.
- Smith, P.J. et McVeagh, 1991. Widespread organotin pollution in New Zealand coastal waters as indicated by imposex in dogwhelks. *Mar. Pollut. Bull.*, 22 : 409-413.
- Soma, Y. et Soma, M., 1989. *Environ. Health Perspect.*, 83 : 205-214.

- Stang, P.M. et Seligman, P.F., 1986. Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego bay. Dans : *Proceeding of International Organotin Symposium, Oceans '86*, Washington, D.C., Vol.4 :1256-1261.
- Stang, P.M., Lee, R.F. et Seligman, P.F., 1992. Evidence for rapid, nonbiological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine-grained sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 26 : 1382-1387.
- Staples, C.A., Dickson, K.L., Rodgers, Jr. et Saleh, F.Y., 1985. A model for predicting the influence of suspended sediments on the bioavailability of neutral organic chemicals in the water compartment. Aquatic toxicology and Hazard Assessment : Seventh Symposium, ASTM STP854, R.D., Cardwell, R.Purdy, R.C. Bahner, eds. *American Society for testing Materials*, Philadelphia : 417-428.
- Stewart, C. et de Mora, S.J., 1990. A review of the degradation of tri(n-butyl)tin in the marine environment. *Environ. Technol.*, 11: 565-570.
- Stewart, C. et Thompson, J.A.J., 1994. Extensive butyltin contamination in southwestern coastal British Columbia, Canada. *Mar. Poll. Bull.*, 28 (10): 601-606.
- St-Jean, S.D., Pelletier, É. et Courtenay, S.C., 2002a. Hemocyte functions and bacterial clearance affected in vivo by TBT and DBT in the blue mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 236: 163-178.
- St-Jean, S.D., Pelletier, É. et Courtenay, S.C., 2002b. Very low levels of waterborne butyltins modulate hemocyte function in the blue mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 236: 155-161.

- St-Louis, R., 1994. Rôle du phytoplancton dans le devenir des organoétains à l'interface air-mer. *Thèse de Philosophiae Doctor ès Sciences en Océanographie*, numéro 13, Université du Québec à Rimouski, Québec: 118 p.
- St-Louis, R. et Pelletier, É., 2004. Sea-to-air flux of contaminants via bubbles bursting. An experimental approach for tributyltin. *Mar. Chem.* 84: 211-224.
- St-Louis, R., Gobeil, C. et Pelletier, E. 1997. Tributyltin and its degradation products in the St Lawrence Estuary, Canada. *Environ. Technol.*, 18: 1209-1218.
- St-Louis, R., de Mora, S., Pélletier, É, Doidge, B., Leclair, D., Mikaelian, I. et Martineau, D., 2000. Hepatic butyltin concentration in Beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St Lawrence Estuary and northern Quebec, Canada. *App. Organo. Chem.*, 14 : 218-226.
- Strand, J., Jacobsen, J.A., Pedersen, B. et Granmo, A., 2003. Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. *Environ. Pollut.*, 124, 7-15.
- Stronkhorst, J., Van Hattum, B. et Bowmers, T., 1999. Bioaccumulation and toxicity of tributyltin to a burrowing heart urchin and an amphipod in spike, silty marine sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 2343-2351.
- Svavarsson, J., Granmo, A., Ekelund, R. et Szpunar, J., 2001. Occurrence and effects of organotins on adult common whelk (*Buccinum undatum*) (Mollusca, Gastropoda) in harbours and in a simulated dredging situation. *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (5): 370-376.
- Takahashi, S., Tanabe, S. et Tsunemi, K., 1997. Deep sea organisms collected from Suruga Bay, Japon. *Environ. Sci. technol.*, 31 : 3103-3109.

- Takahashi, S., Lee, J.S., Tanabe, S. et Kubodera, T., 1998. Contamination specific accumulation of organochlorine and butyltin compounds in deep sea organisms collected from Suruga bay. *Sci. Total Environ.*, 214 : 49-64.
- Tanabe, S., 1999. Butyltin contamination in marine mammals-a review. *Mar. Pollut. Bull.*, 39 : 62-72.
- Tas, J.W., 1993. Fate and effects of triorganotins in the aqueous environment : bioconcentration kinetics, lethal body burdens, sorption and physico-chemical properties. *PhD. dissertation, University of Utrecht, Netherlands.*
- Ten Hallers-Tjabbes, C.C., Kemp, J.F. et Boon, J.P., 1994. Imposex in whelks (*Buccinum undatum*) from the open North Sea : relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.*, 28 : 311-313.
- Ten Hallers-Tjabbes, C.C., Wegener, J.W., Van Hattum, B. (A.G.M.), Kemp, J.F., Ten Hallers, E., Reitsema, T.J. et Boon, J.P., 2003. Imposex and organotin concentrations in *Buccinum undatum* and *Neptunea antiqua* from the North Sea : relationship to shipping density and hydrographical conditions. *Mar. Environ. Res.*, 55: 203-233.
- Tester, M., Ellis, D.V. et Thompson, J.A.J., 1996. Neogastropod imposex for monitoring recovery from marine TBT contamination. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 : 560-567.
- Thain, J.E., Waldock, M.J. et Waite, M.E., 1987. Dans : *Proceeding of International Organotin Symposium, Oceans'87, Washington, D.C. :1398-1404.*

- Thomas, K.V., Blake, S.J. et Waldock, M.J., 2000. Antifouling paint Booster Biocide Contamination in UK Marine Sediments. *Mar. Poll. Bull.*, 40 (9) : 739-745.
- Thompson, J.A., Sheffer, M.C., Pierce, R.C., Chau, Y.K., Cooney, J.J., Cullen, W.R. et Maguire, R.J., 1985. Organotin compounds in the aquatic environment. *National research council of Canada*, NRCC, 22494, Ottawa.
- Tolossa, J.W., Readman, J.W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. et Horvat, M., 1996. Contamination of Mediterranean coastal waters by organotins and irgarol 1051 used in antifouling paints. *Mar. Bull. Poll.*, 32 (4) : 335-341.
- Traas, T.P. et Aldenberg, T., 1992. CATS-1: a model for predicting contaminant accumulation in meadows. The case of cadmium; Report 71903001; RIVM: Bilthoven.
- Traas, T.P., Stäb, J.A., Kramer, P.R.G., Cofino, W.P. et Aldenberg, T., 1998. Modeling and Risk Assessment of Tributyltin Accumulation in the Food Web of a Shallow Freshwater Lake, *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 1227-1237.
- Tselentis, B.S. et Tzannatos, E.S., 2000. Butyltin compounds in coastal sediments of areas associated with maritime facilities in Greece. *Fresenius Environmental Bulletin*, 9 : 499-507.
- Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. et Takebayashi, J., 1988. Bioconcentration and metabolism of butyltin compounds in Carp. *Wat. Res.*, 22 : 647-651.
- Tsuda, T., Aoki, S., Kojima, M. et Harada, H., 1990. The influence of pH on the accumulation of tri-n-butyltin chloride and triphenyltin chloride in carp. *Comp. Biochem. Physiol.* 95C : 151-153.
- Unger, M.A., McIntyre, W.G. et Huggett, R.J., 1988. Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7 : 907-915.

- Valkirs, A.O., Seligman, P.F. et Lee, R.F., 1986. Butyltin partitioning in marine waters and sediments. Dans: *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans '86 Conference*, Washington, Sept. 23-25, 1986, 4: 1165-1170.
- Wade, T.L., Sweet, S.T., Quinn, J.G., Cairns, R.W. et King, J.W., 2004. Tributyltin in environment samples from the former derektor shipyard, Coddington Cove, Newport RI. *Environ. Pollut.*, 129 (2) : 315-320.
- Waldock, M.J. et Miller, D., 1983. The determination of total and tributyltin in seawater and oyster in areas of high pleasure craft activity. *CIEM CM*, 19983/E 12.
- Waldock, M.J., 1986. TBT in UK estuaries, 1982-1986. Evaluation of the environmental problem. Dans *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans '86*, Washington, D.C. : 1324-1330.
- Wania F., 1998. Multi-compartment models of contaminant fate in the environment. *Biotherapy*, 11: 65-68.
- Watanabe, S., Shimada, T., Nakamura, S., Nishiyama, N., Yamashita, N., Tanabe, S. et Tatsukawa, R., 1989. Specific profile of liver microsomal cytochrome P-450 in Dolphin and whales. *Mar. Environ. Res.*, 27: 51-65.
- Watanabe, N., Sakai, S. et Takatsuki, H., 1992. Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters. *Water Sci. Technol.*, 25: 117-124.
- Weidenhaupt, A., Arnold, C., Müller, S.R., Haderlein, S.B. et Schwartz-enbach, R.P., 1997. Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 31 : 2603-2609.
- Whalen, M.M., Loganathan, B.G. et Kannan, K., 1999. Immunotoxicity of environmentally relevant concentrations of butyltins on human natural killer cells in vitro. *Environ. Res.*, 81 (2): 108-116.

- W.H.O, 1990. Tributyltin compounds. World Health Organization, Genève, 272 pp.
- Wong, P.T.S., Chau, Y.K., Kranan, O. et Bengart, G.a., 1982. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algal. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 39 : 483-489.
- Wong, P.T.S., Chau, Y.K., Brown, M. et Whittle, M., 1994. Butyltin compounds in Severn Sound, Lake Huron, Canada. *Appl. Organometal. Chem.*, 8 : 385-391.
- Zaucke, F. et Krug, H.F., 1997. Induction of apoptosis in human HI-60 granulocytes by the organic tin compound tri-n-butyltin (TBT), *Eur. Jo. Cell. Bio.*, 72 : 145.